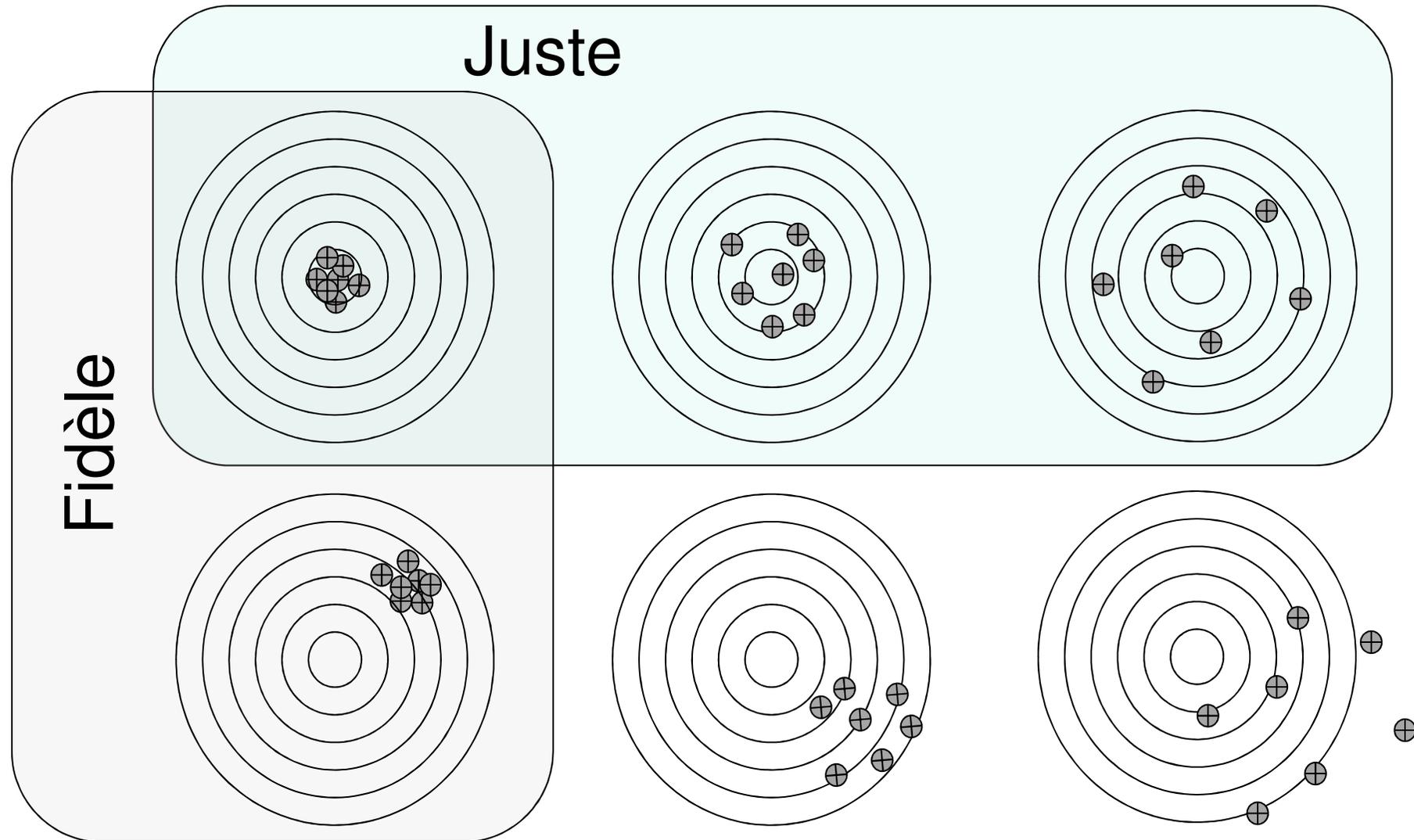


Justesse et fidélité des analyses chimiques avec des instruments low cost

Jérôme Randon

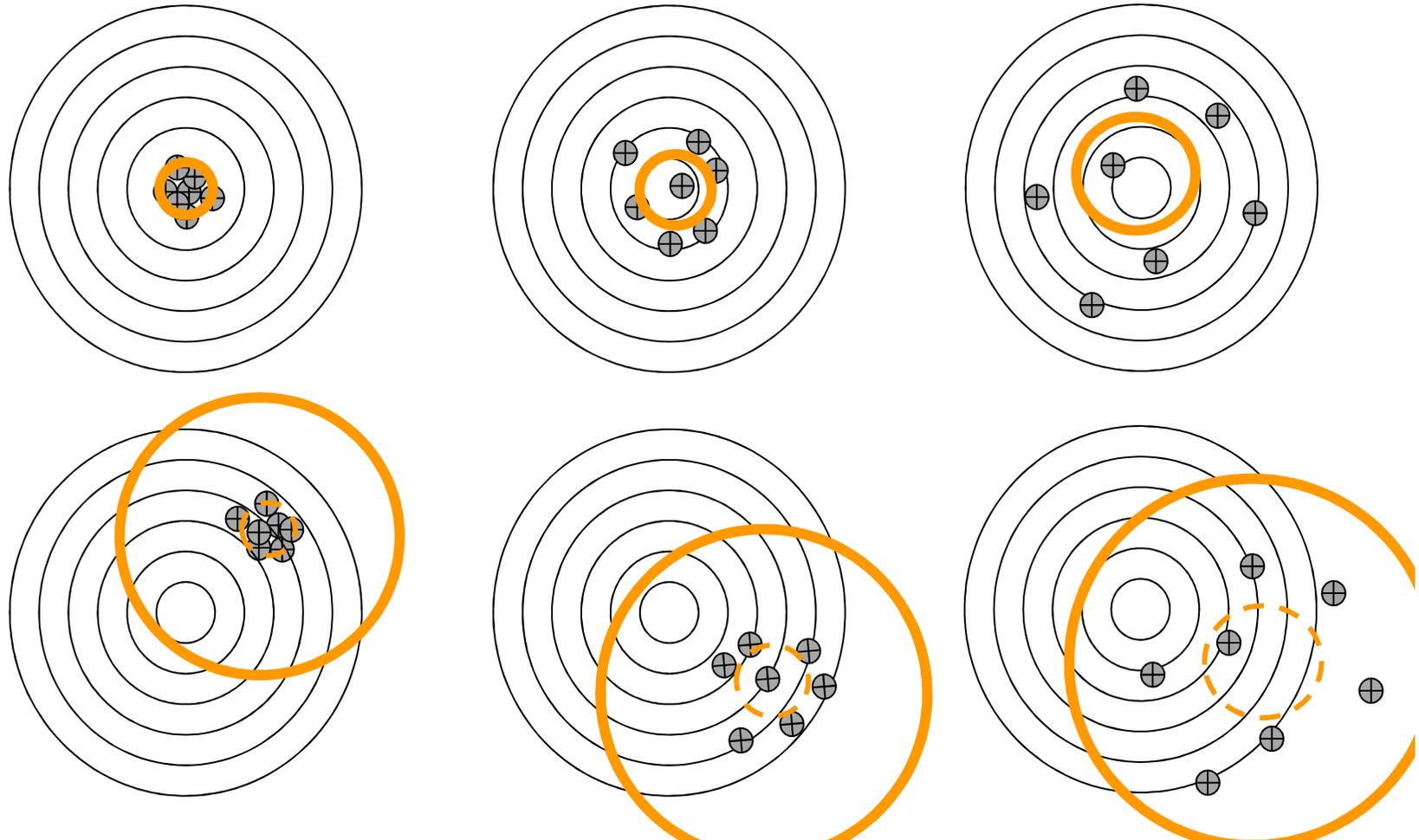
Institut des Sciences Analytiques
Master Analyse et Contrôle
Université Claude Bernard Lyon 1

Appréciation de la qualité



Appréciation de la qualité

Exactitude = justesse et fidélité



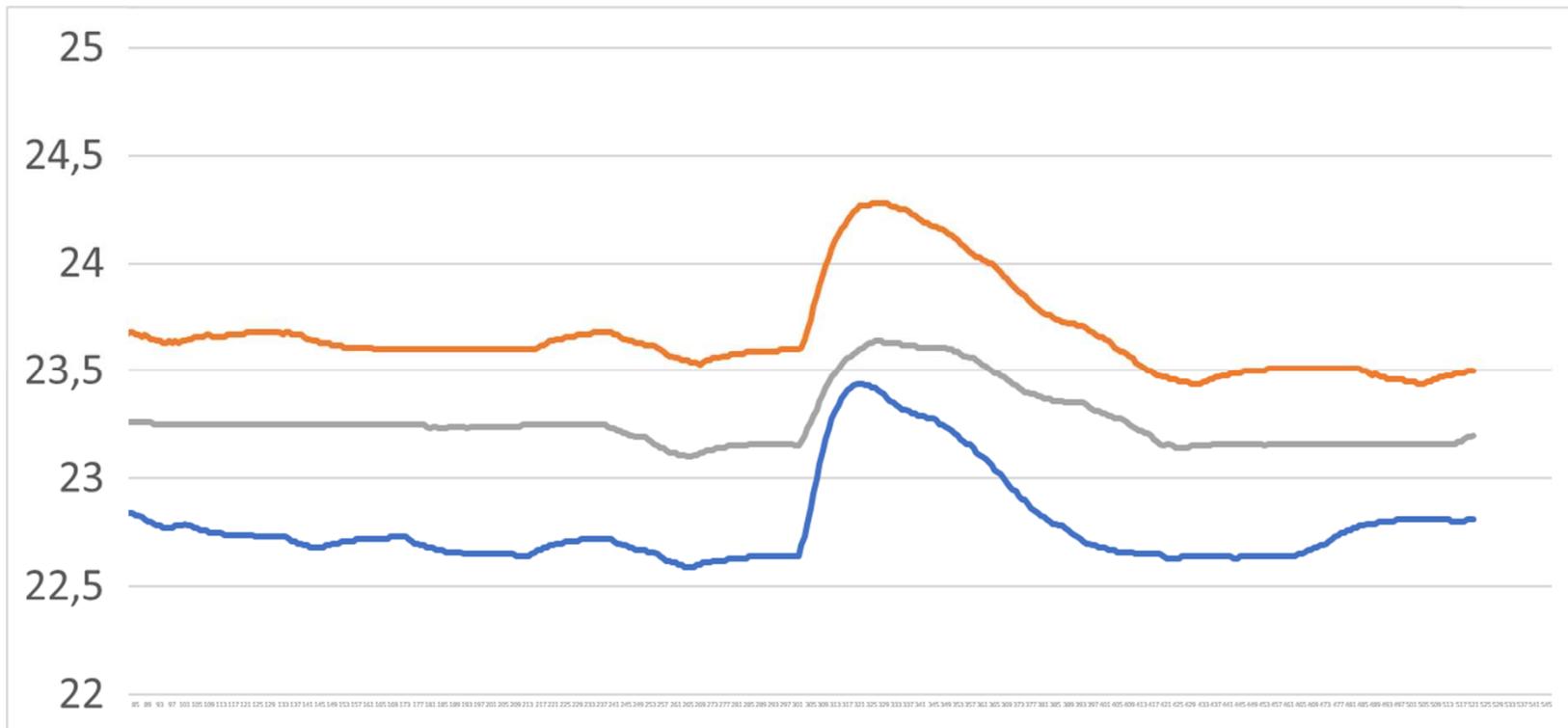
Un simple thermomètre

Comparaison de 3 systèmes

3 résistances $10\text{ k}\Omega$ (1%) même lot

3 thermistances ($10\text{ k}\Omega$, 3950) même lot

Moyenne glissante RC alpha 0,1



Appréciation de la qualité

Exactitude = justesse et fidélité

Quand je demande une analyse en tant que client,
quelle est mon niveau d'exigence ?

+/- 0,5 %

+/- 1,0 %

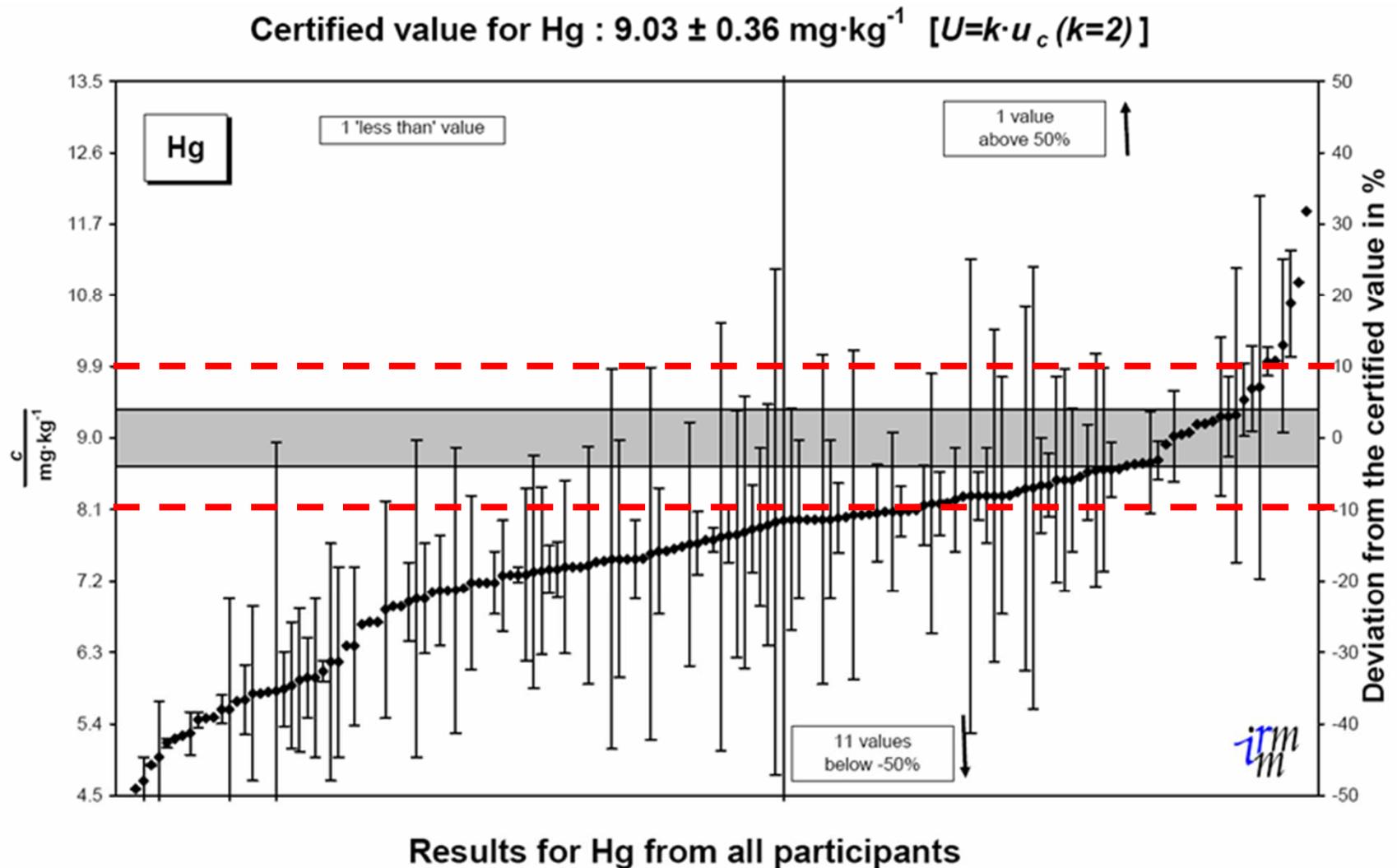
+/- 5,0 %

+/- 10 %

+/- 20 %

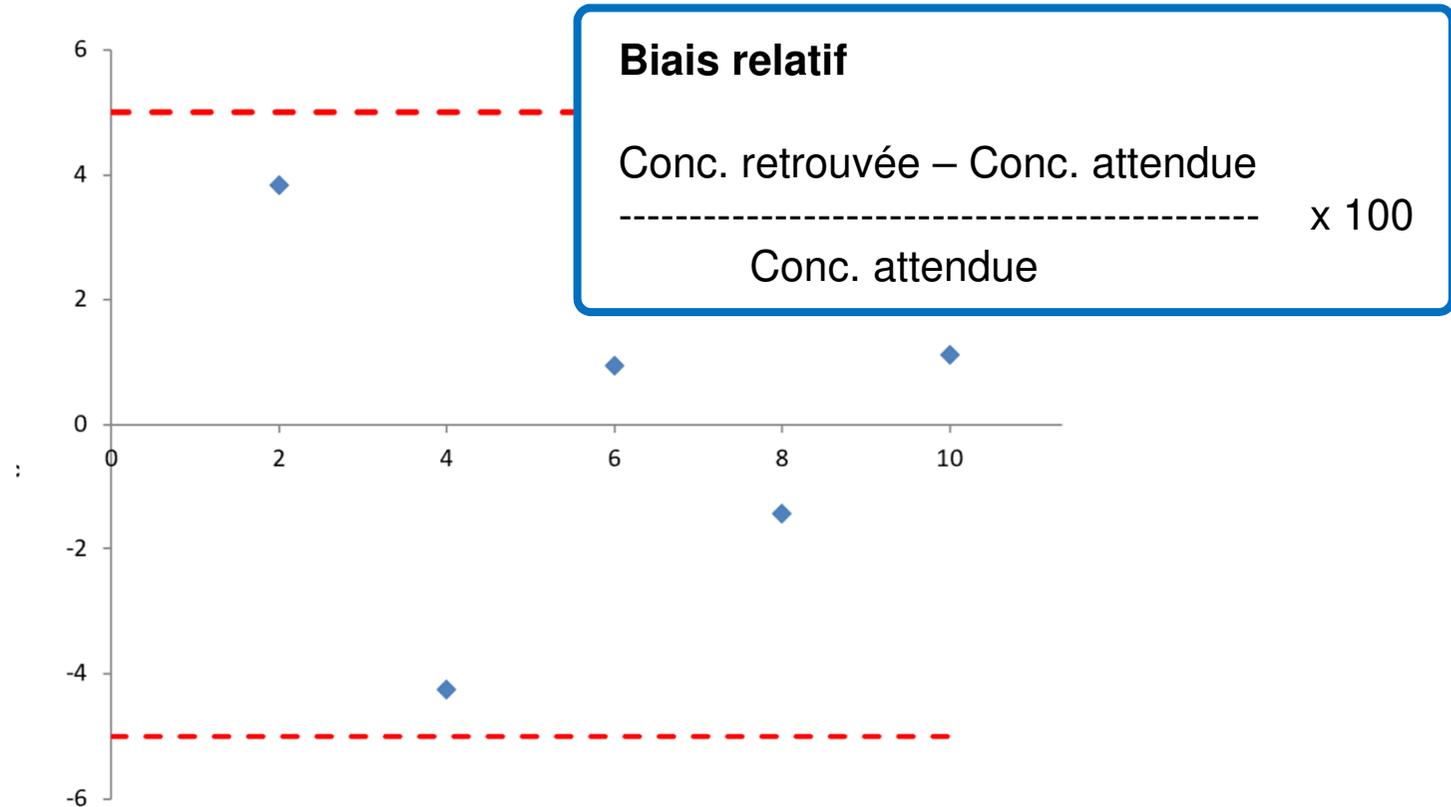


Essai interlaboratoire (justesse et fidélité)



Du dosage par titrage au dosage par étalonnage

X	Y
0	0
2	0,245
4	0,456
6	0,724
8	0,944
10	1,212



xm ym
 5,0000 0,5968

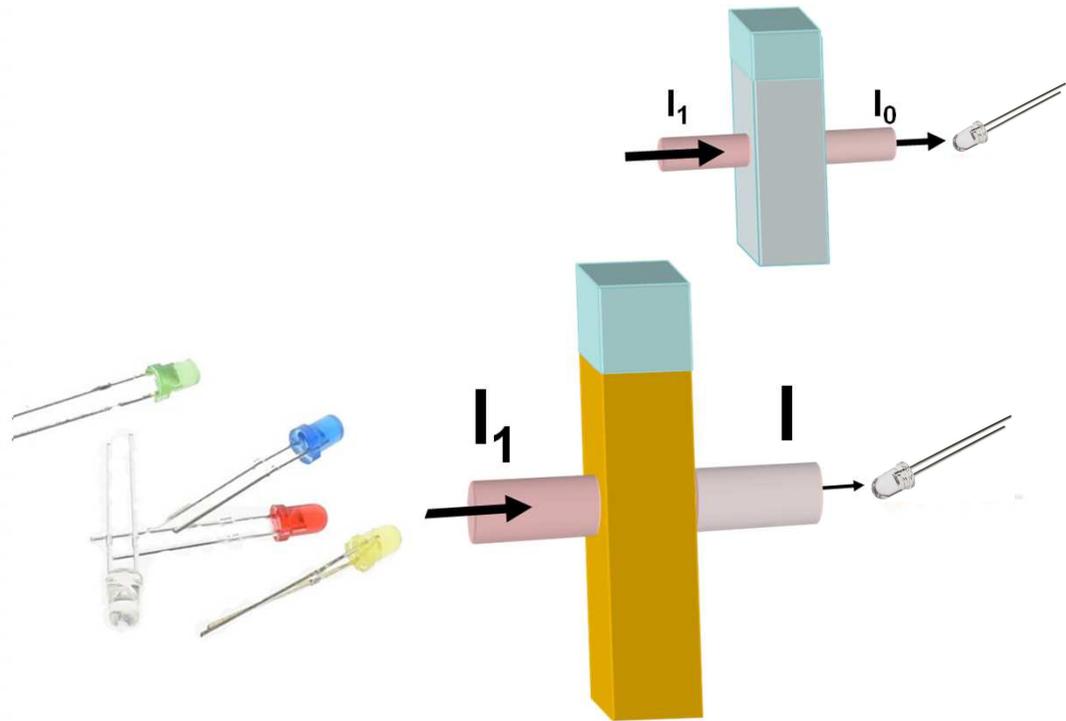
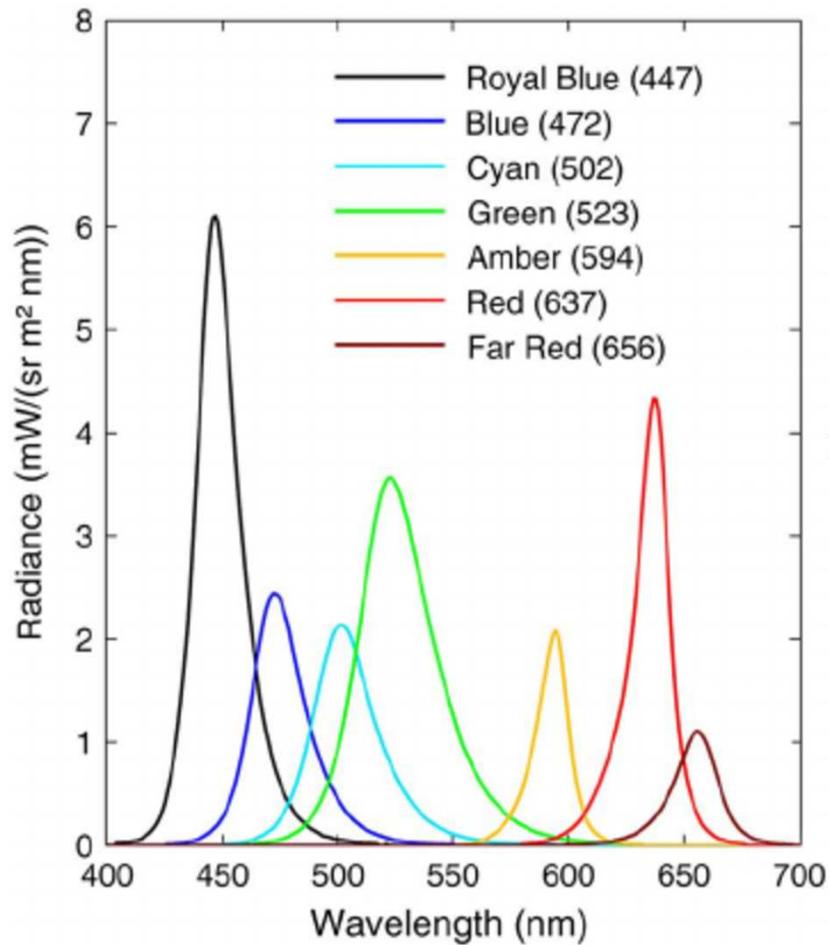
n = 6

penste= 0,120357143
 u(pente) 0,001839939

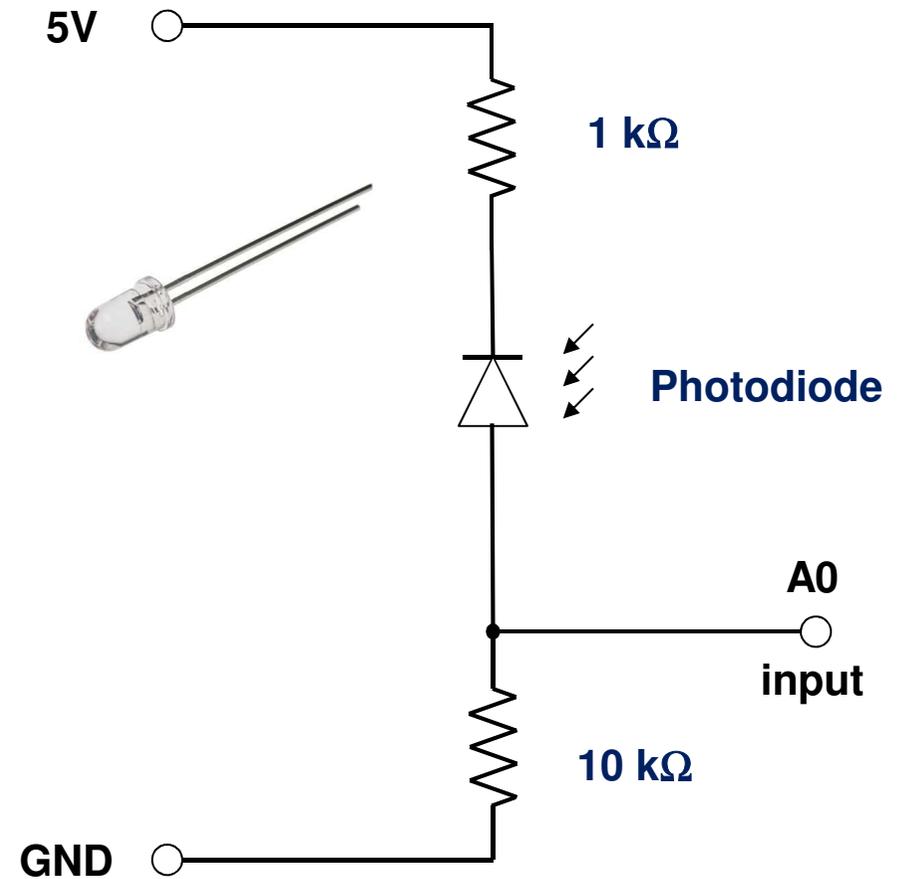
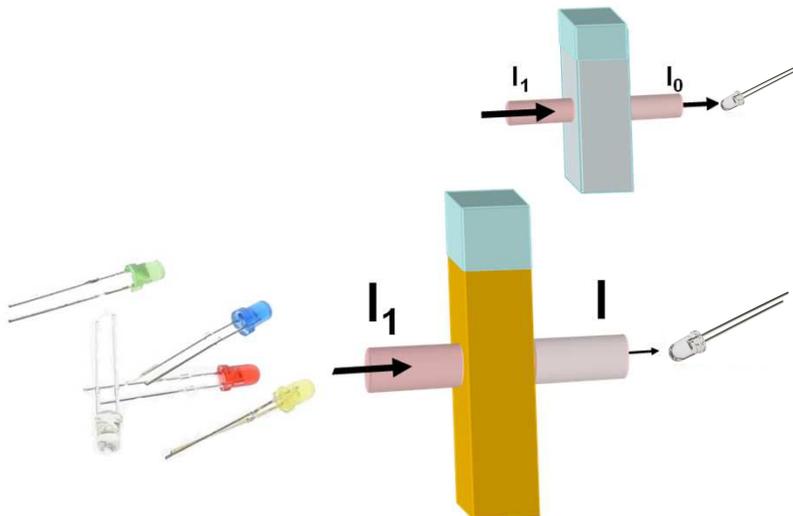
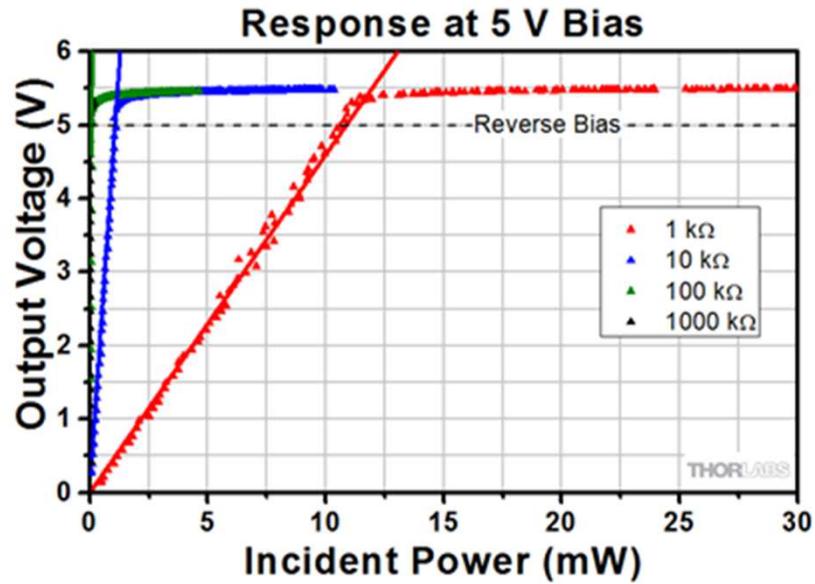
Ord.Org= -0,004952381
 u(oo) 0,011141382

coefficient de détermination r^2 0,999066064

Colorimètre : LED + photodiode



Colorimètre : LED + photodiode



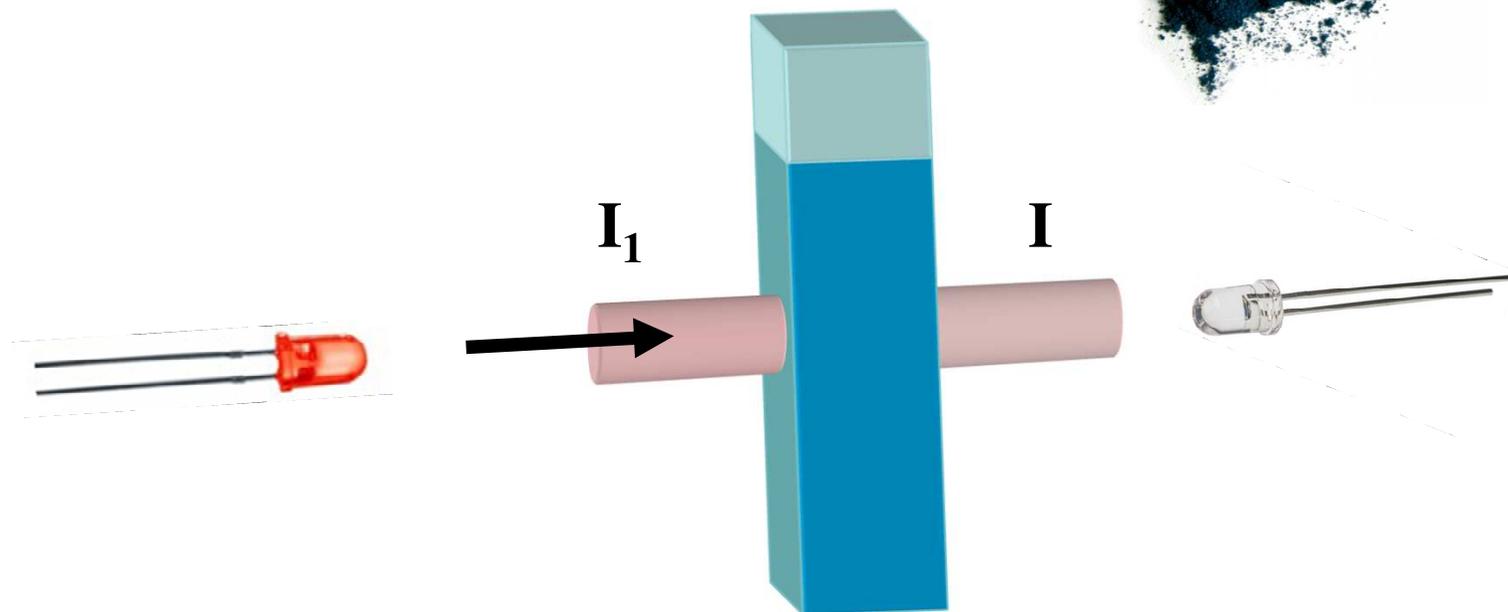
Validation d'un colorimètre, photodiode

	2	4	6	8	10
S1	99	298	485	685	852
S2	108	288	491	691	868
S3	104	292	490	695	860
S4	103	299	487	681	857
S5	112	292	485	685	860

Concentration (mg.L⁻¹)

Signal

5 répétitions sur 5 niveaux de concentration



Validation d'un colorimètre, photodiode

	2	4	6	8	10
S1	99	296	485	685	852
S2	108	288	491	691	868
S3	104	292	490	695	860
S4	103	299	487	681	857
S5	112	292	485	685	860

→ Pour chaque ligne
 Pente, ordonnée origine

Grandeurs retrouvées

S1	1,9344955	4,036978	6,012678	8,1257264	9,890122
S2	2,0353614	3,907436	6,018721	8,098804	9,939678
S3	1,9874674	3,950914	6,018799	8,1597911	9,883029
S4	1,9534392	4,027513	6,016931	8,0698413	9,932275
S5	2,0317628	3,937533	5,980942	8,0984648	9,951297

→ Concentrations retrouvées
 (proches de 2, 4, 6, 8, 10)

Tableau des biais absolus

S1	-0,065504	0,036978	0,012678	0,1257264	-0,10988
S2	0,0353614	-0,09256	0,018721	0,098804	-0,06032
S3	-0,012533	-0,04909	0,018799	0,1597911	-0,11697
S4	-0,046561	0,027513	0,016931	0,0698413	-0,06772
S5	0,0317628	-0,06247	-0,01906	0,0984648	-0,0487

→ Biais absolus
 Conc. retrouvée – Conc. attendue

Moyenne biais	-0,011495	-0,02793	0,009614	0,1105255	-0,08072
Ecart-type biais	0,0453169	0,057238	0,01622	0,0338977	0,030718

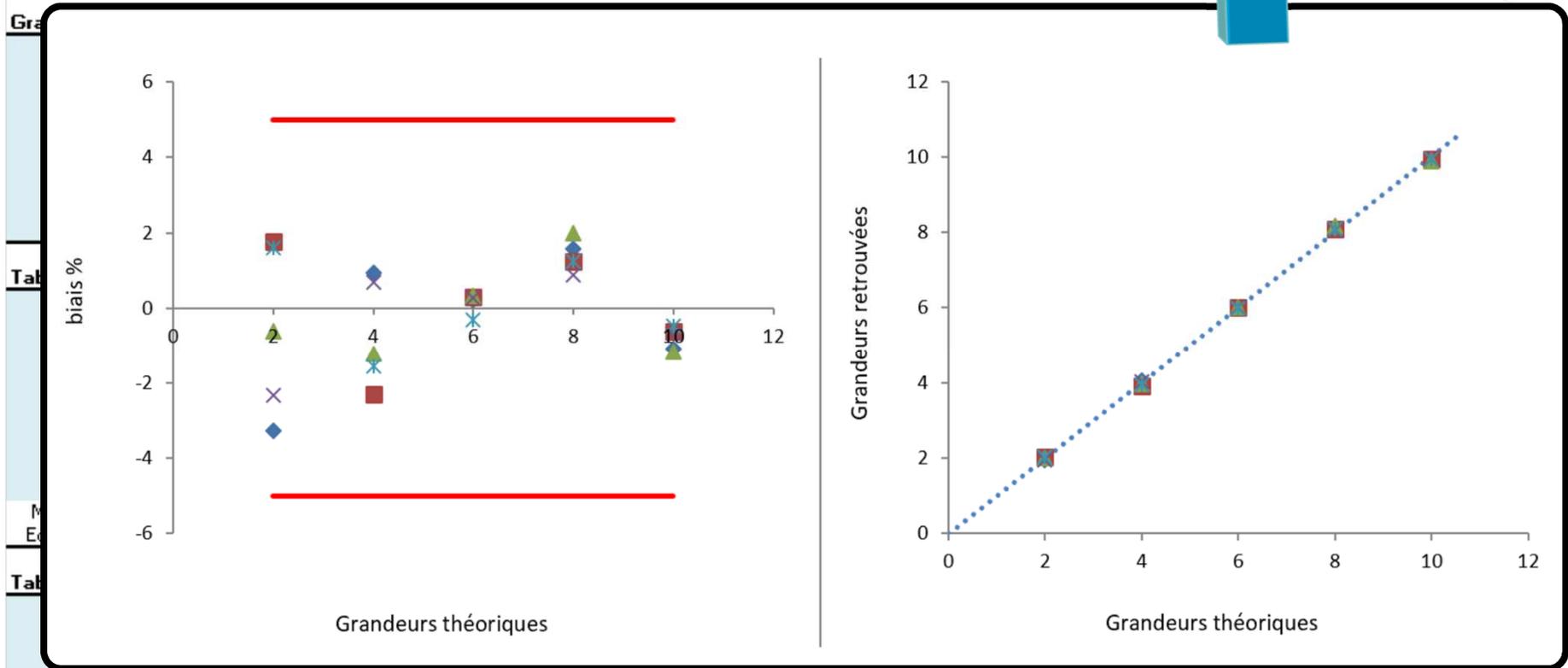
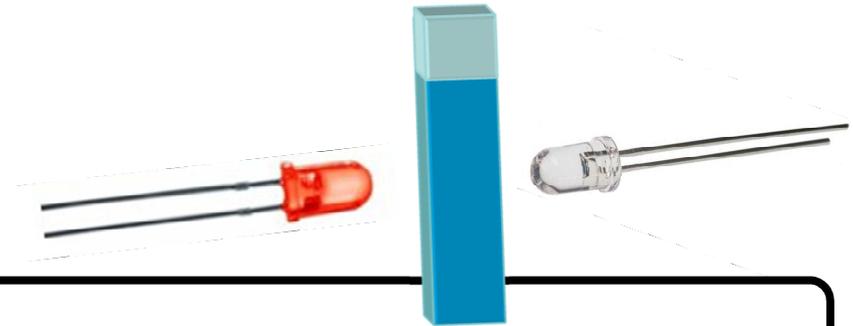
Tableau des biais relatifs (%)

S1	-3,275225	0,924459	0,211305	1,5715795	-1,09878
S2	1,7680707	-2,31409	0,312012	1,2350494	-0,60322
S3	-0,626632	-1,22715	0,313316	1,997389	-1,16971
S4	-2,328042	0,687831	0,282187	0,8730159	-0,67725
S5	1,5881419	-1,56167	-0,31763	1,23081	-0,48703

→ Biais relatifs

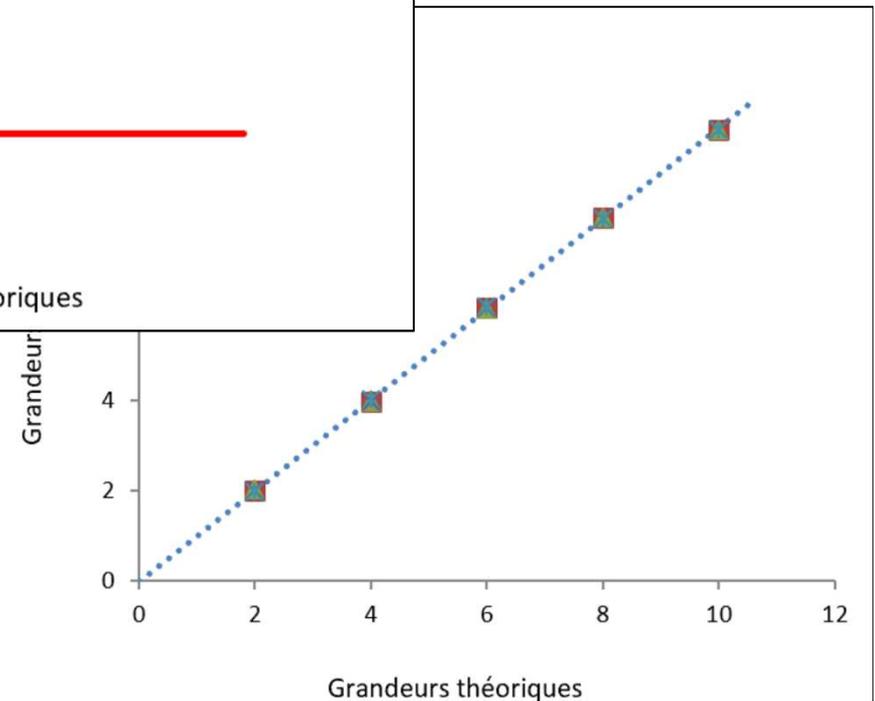
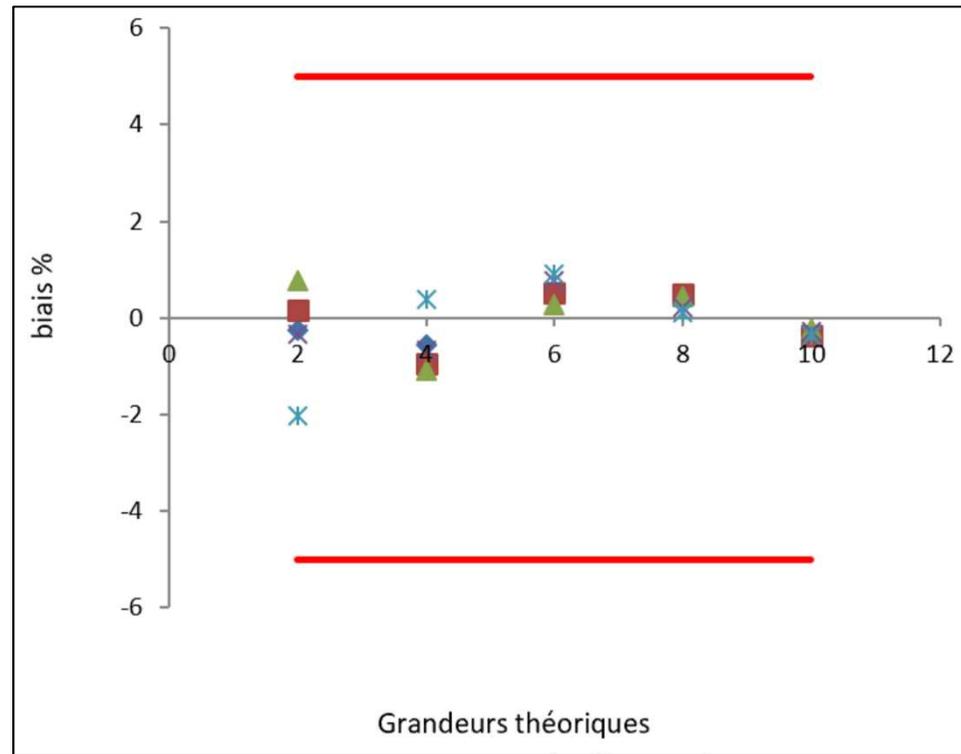
Validation d'un colorimètre, photodiode

	2	4	6	8	10
S1	99	298	485	685	852
S2	108	288	491	691	868
S3	104	292	490	695	860
S4	103	299	487	681	857
S5	112	292	485	685	860



S4	-2,328042	0,687831	0,282187	0,8730159	-0,67725
S5	1,5881419	-1,56167	-0,31763	1,23081	-0,48703

Spectrophotomètre commercial

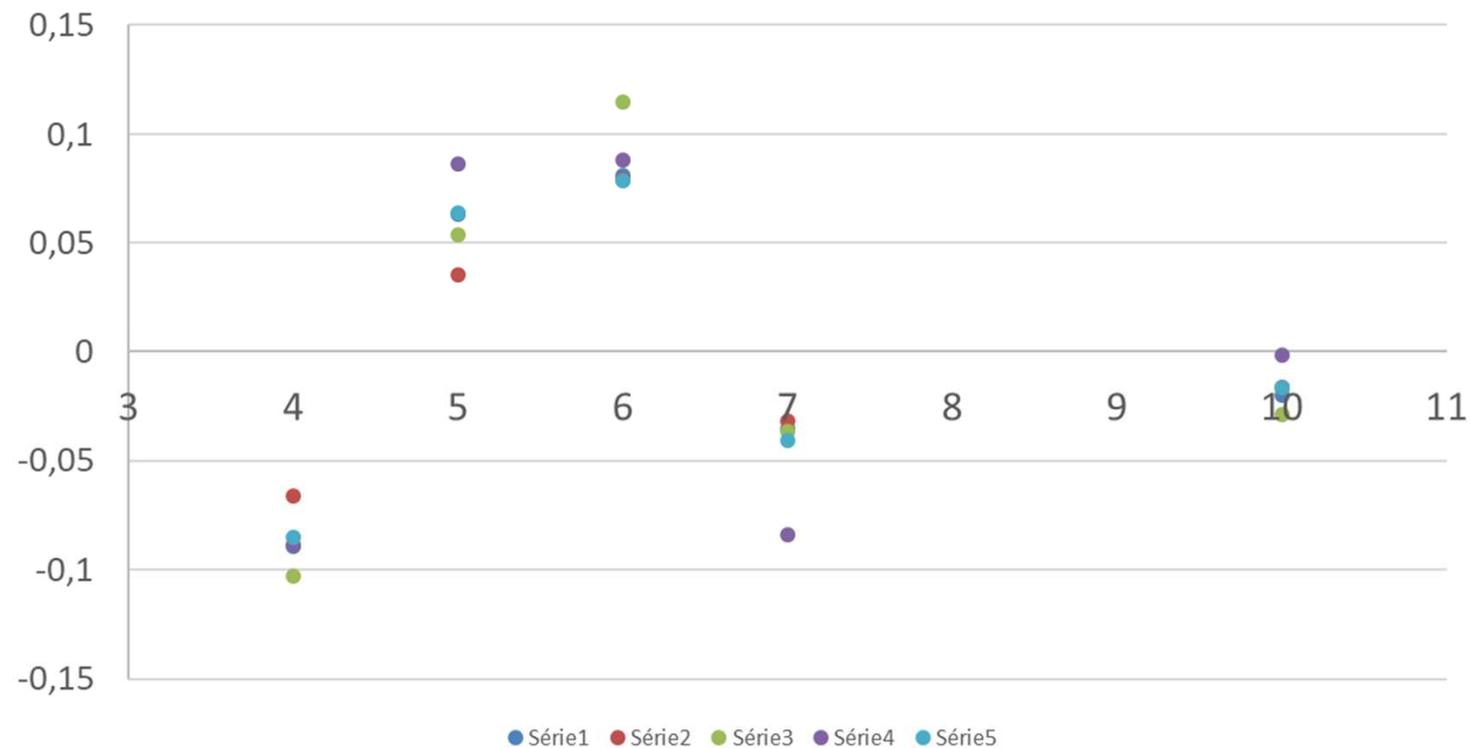


Mesure de pH



pH-mètre commercial

Biais absolu sur le pH recalculé



Mesure de pH



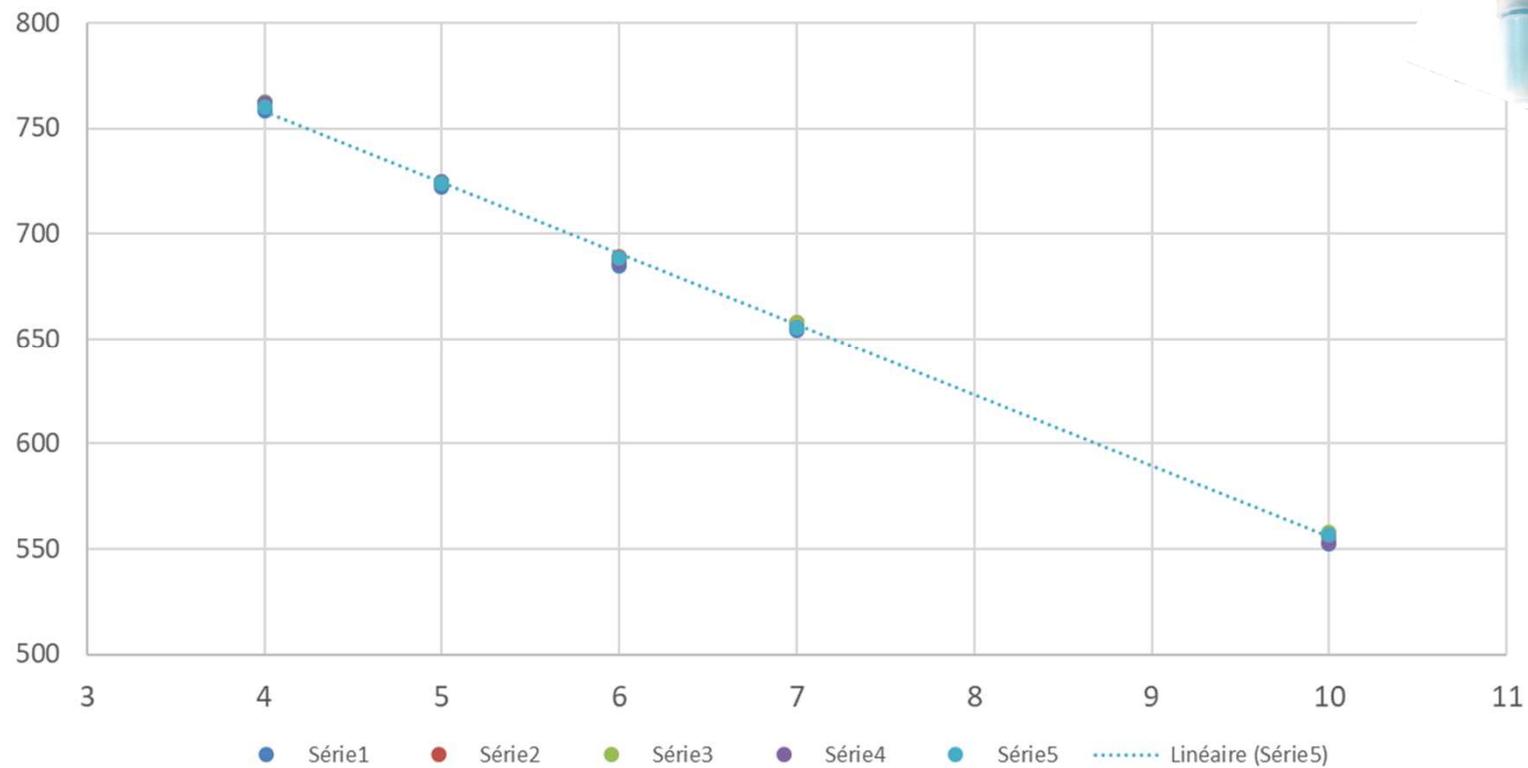
Adaptation du signal mesuré

Etalonnage du pH-mètre

Mesure de pH

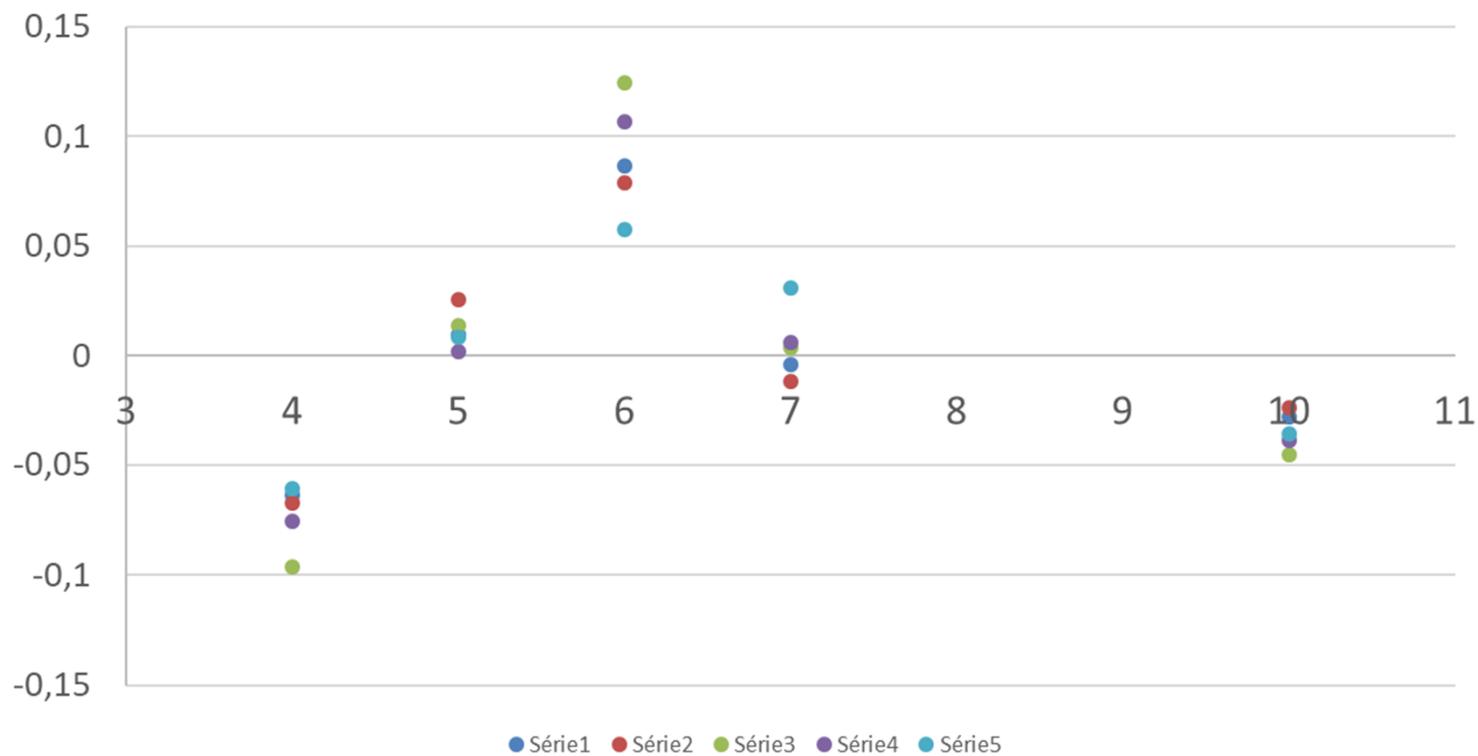


Etalonnage pHmètre



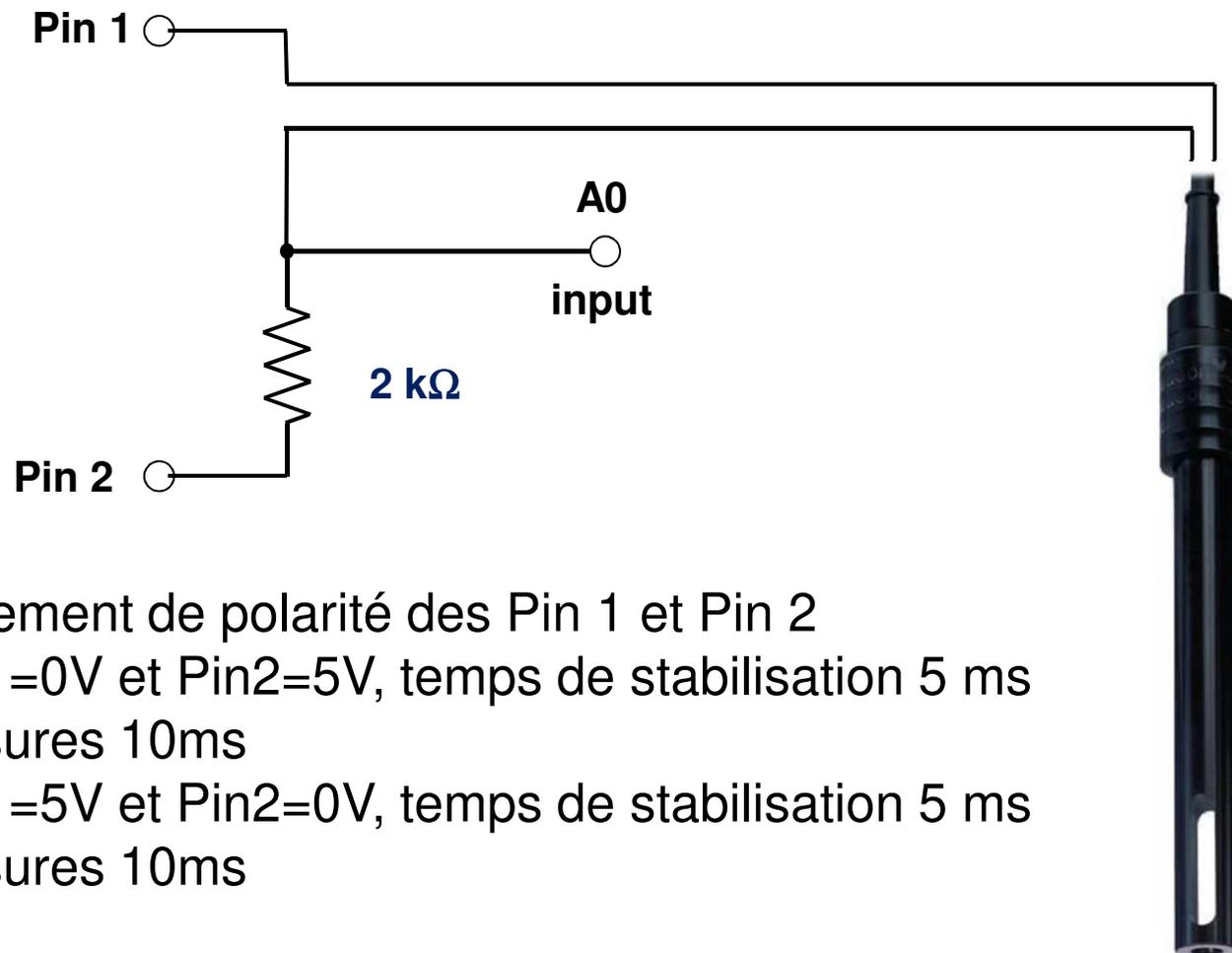
Mesure de pH

Biais absolu sur le pH recalculé



Mesure de conductivité

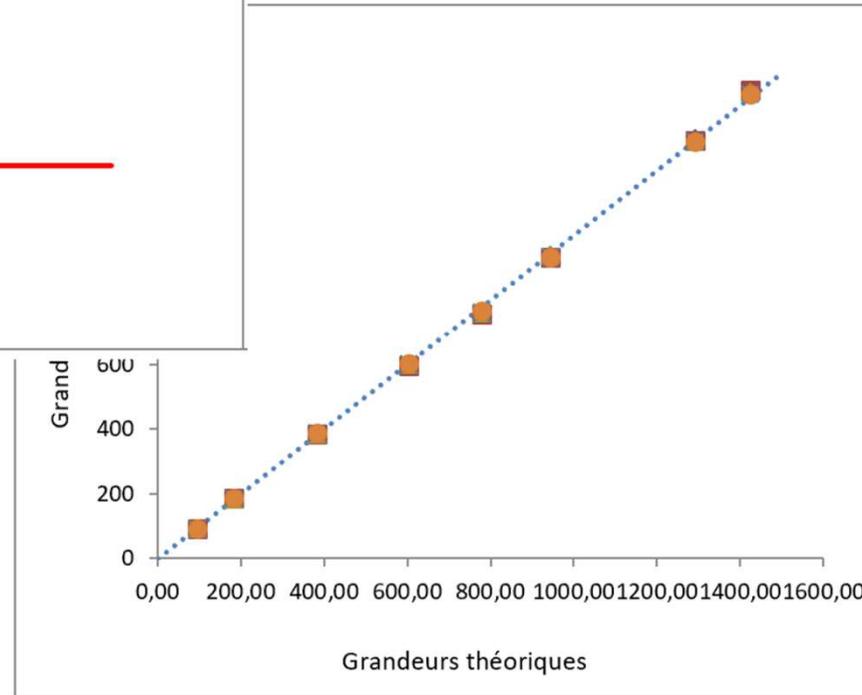
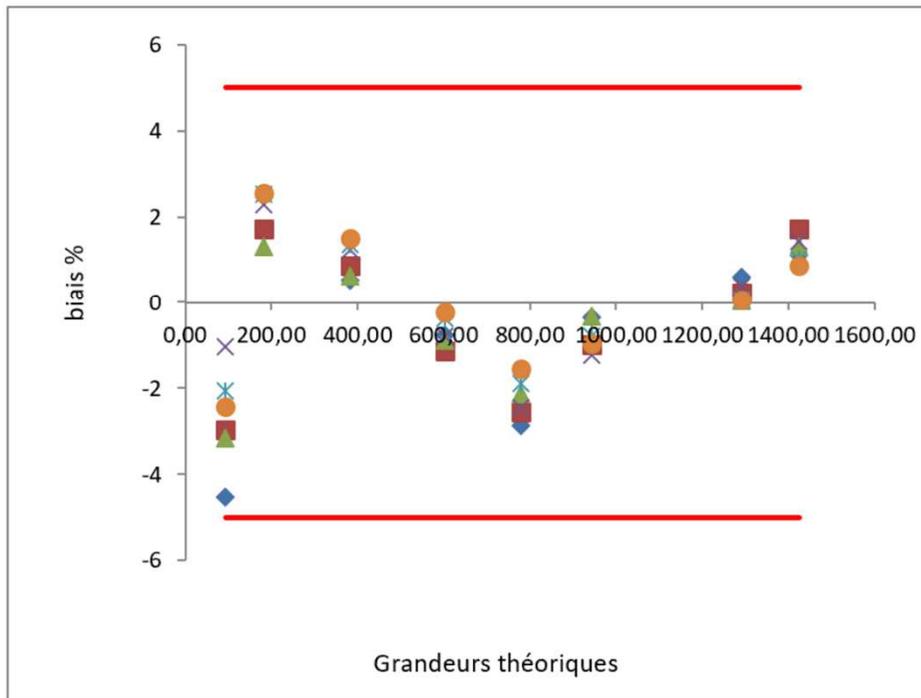
Le circuit



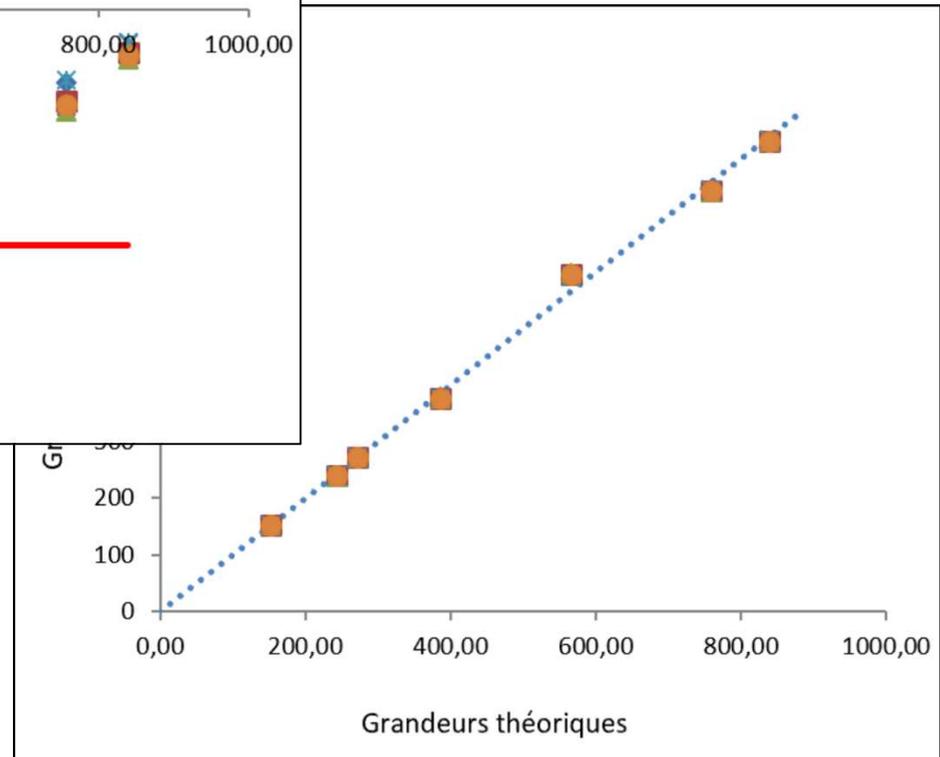
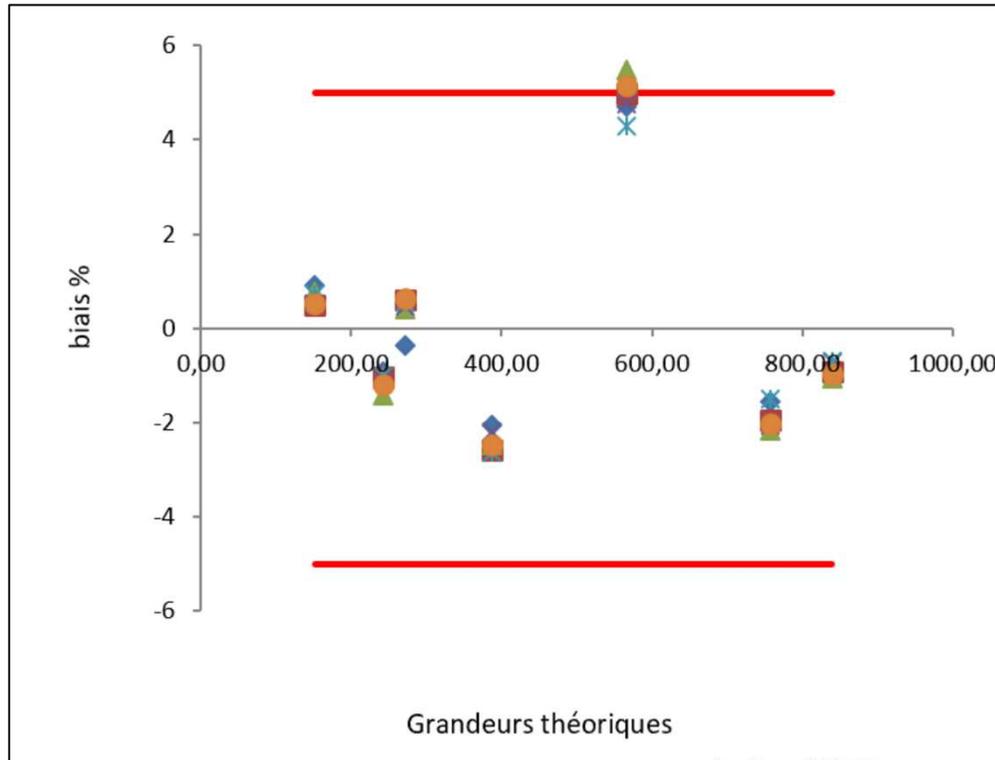
Changement de polarité des Pin 1 et Pin 2

- Pin1=0V et Pin2=5V, temps de stabilisation 5 ms
- mesures 10ms
- Pin1=5V et Pin2=0V, temps de stabilisation 5 ms
- mesures 10ms

Mesure de conductivité KNO_3

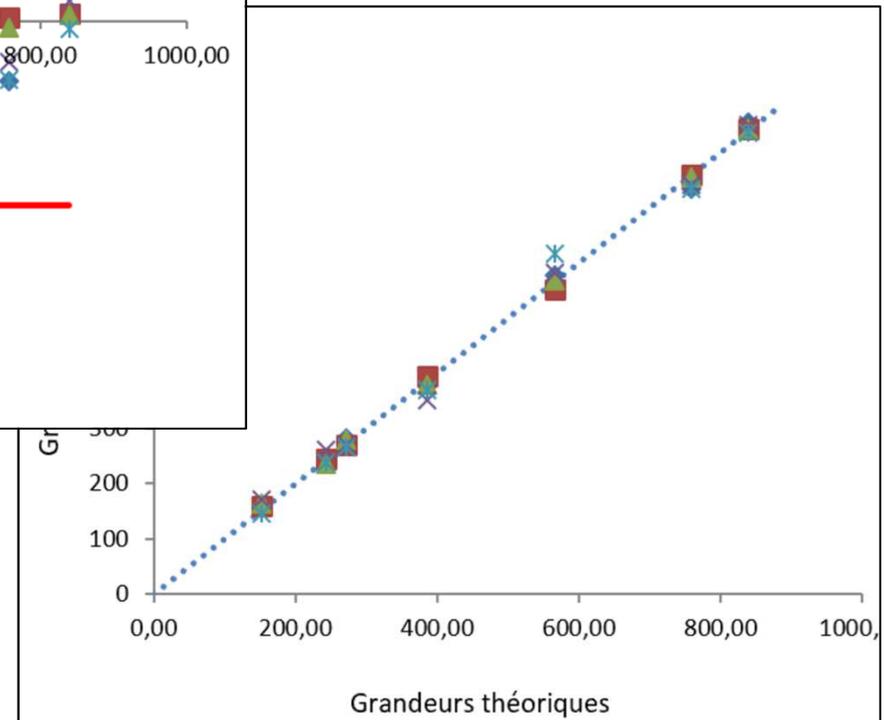
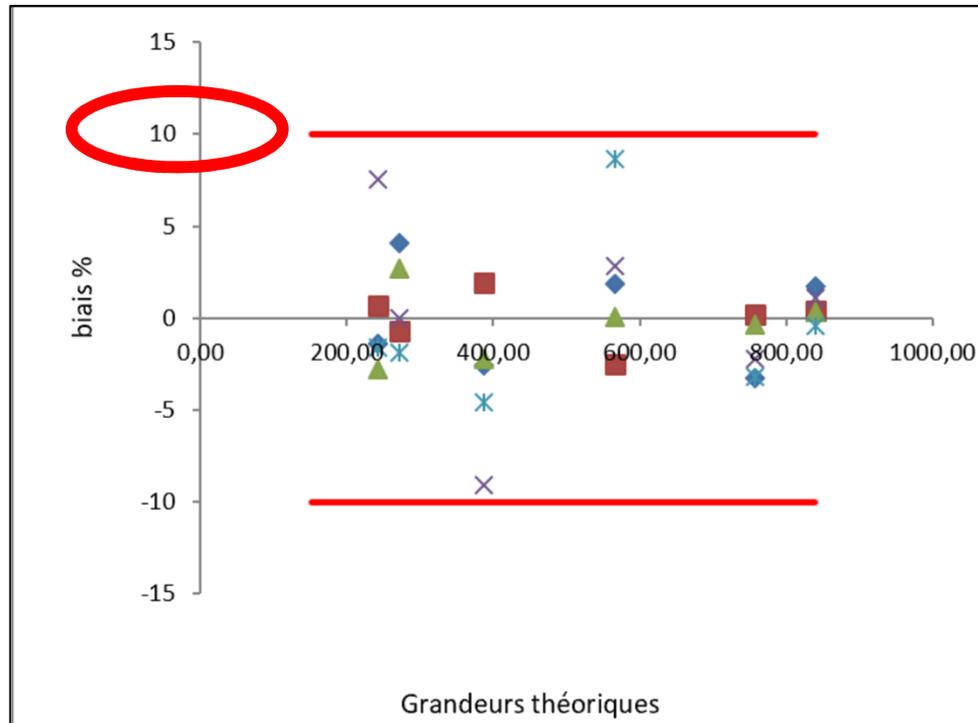
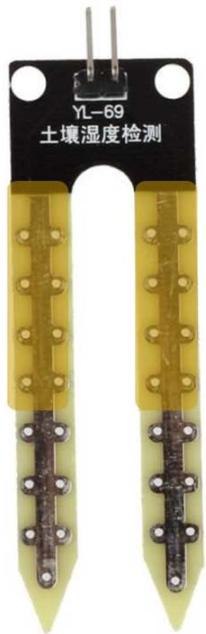


Mesure de conductivité KCl



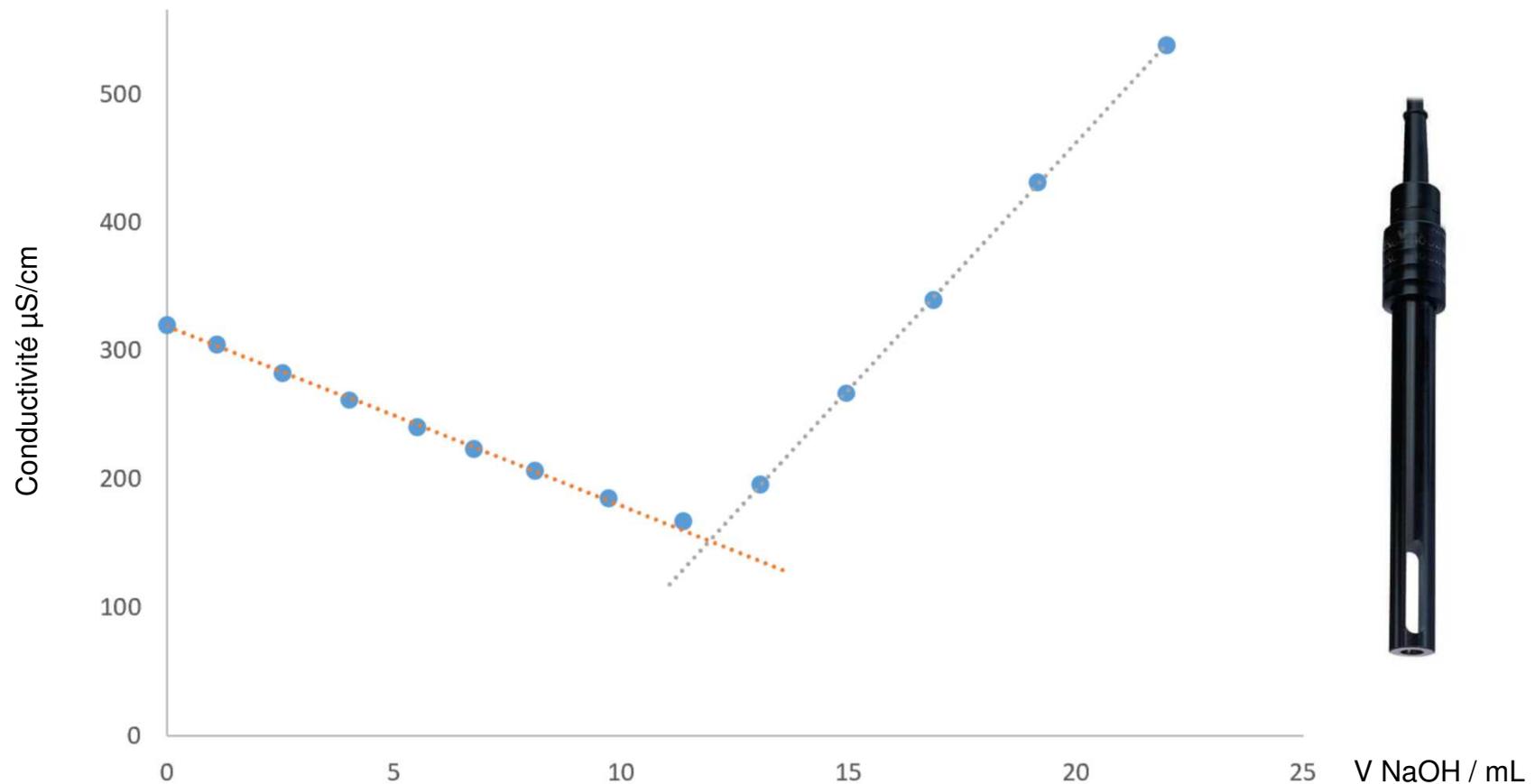
Mesure de conductivité KCl

Capteur pour humidité du sol



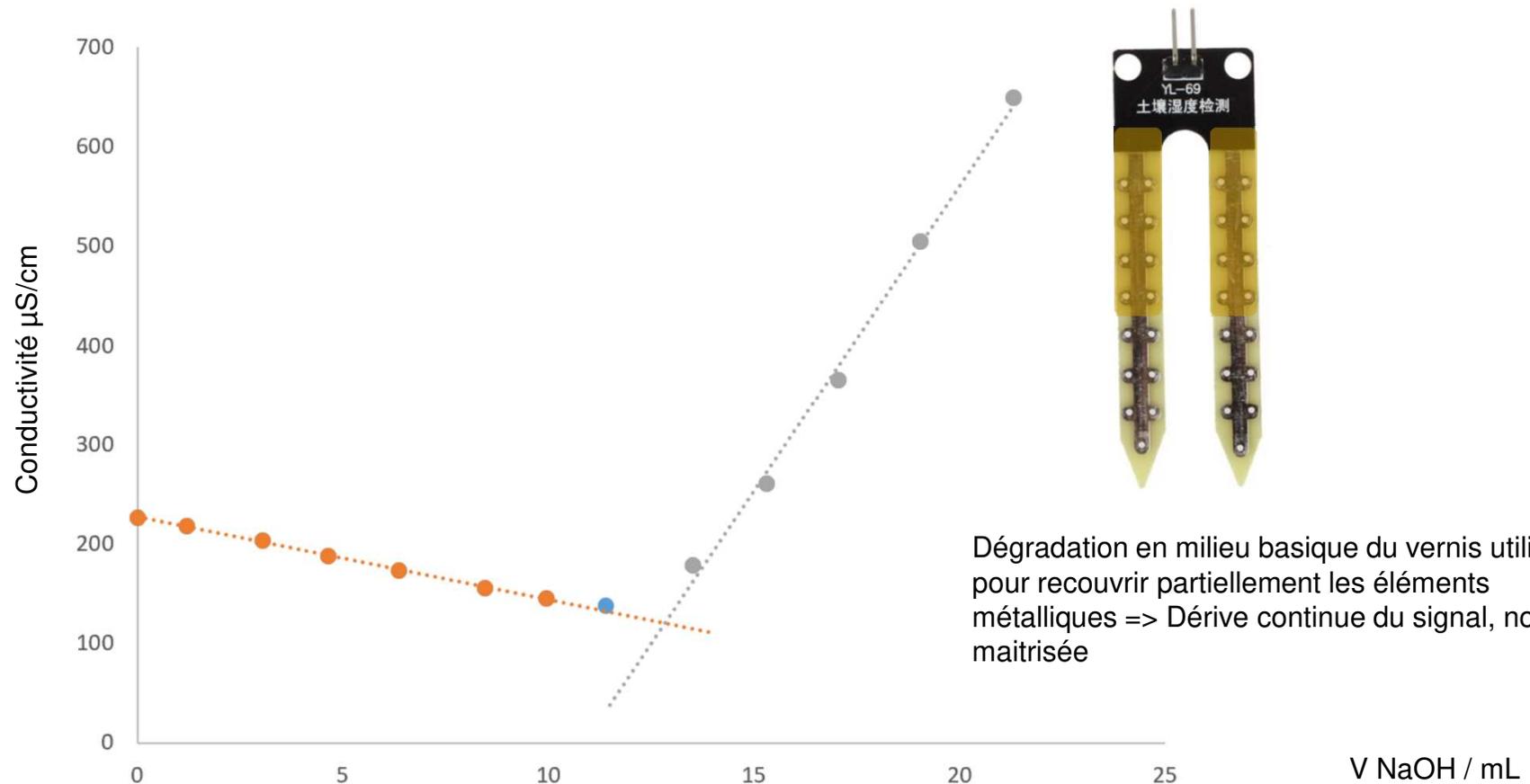
Mesure de conductivité lors d'un titrage

Dosage d'une solution d'hydroxyde de sodium (2,5 mL) par une solution d'acide chlorhydrique 0,025 mol.L⁻¹



Mesure de conductivité lors d'un titrage

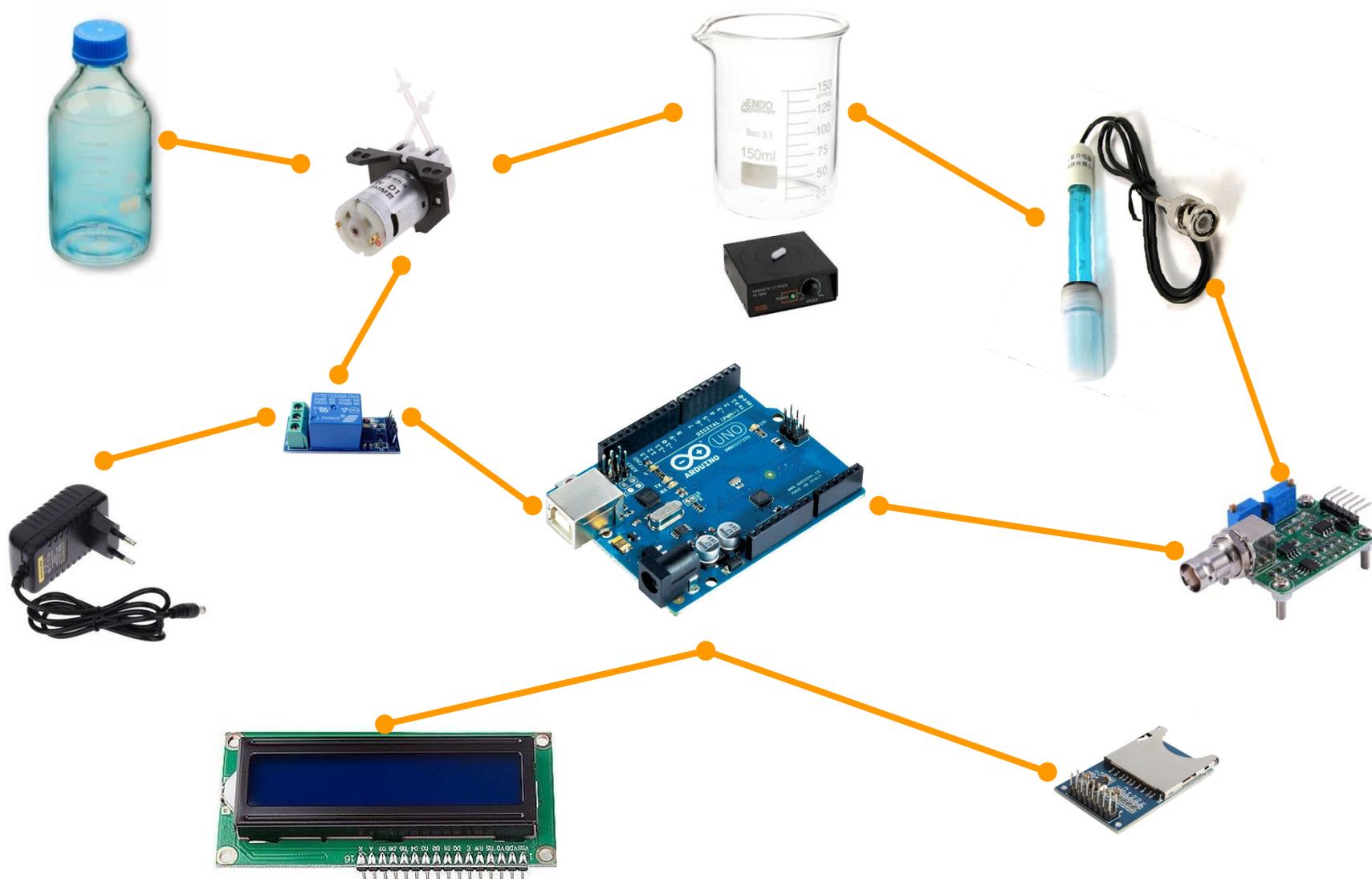
Dosage d'une solution d'hydroxyde de sodium (2,5 mL) par une solution d'acide chlorhydrique 0,025 mol.L⁻¹



Les titrateurs automatiques



Un titrateur automatique low cost



Conception du titrateur



Actuation de la pompe sous tension constante (5V)

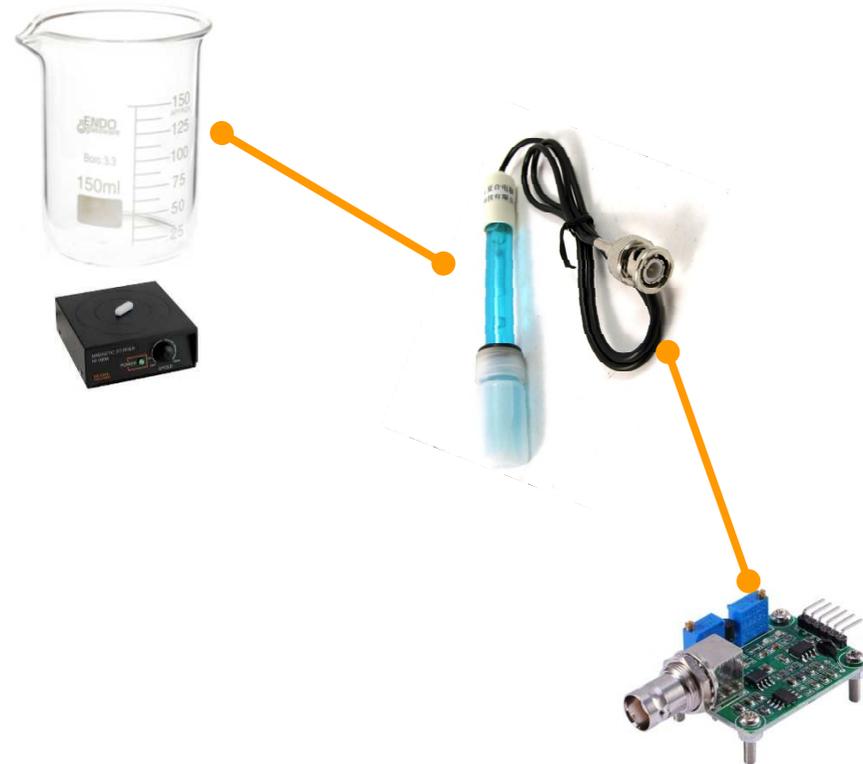
Alimentation électrique de la pompe

Utilisation d'un relai

Calibration du volume versé en fonction du temps d'activation

Répétabilité du volume versé

Conception du titrateur



Homogénéité du réacteur

Adaptation du signal mesuré

Etalonnage du pH-mètre

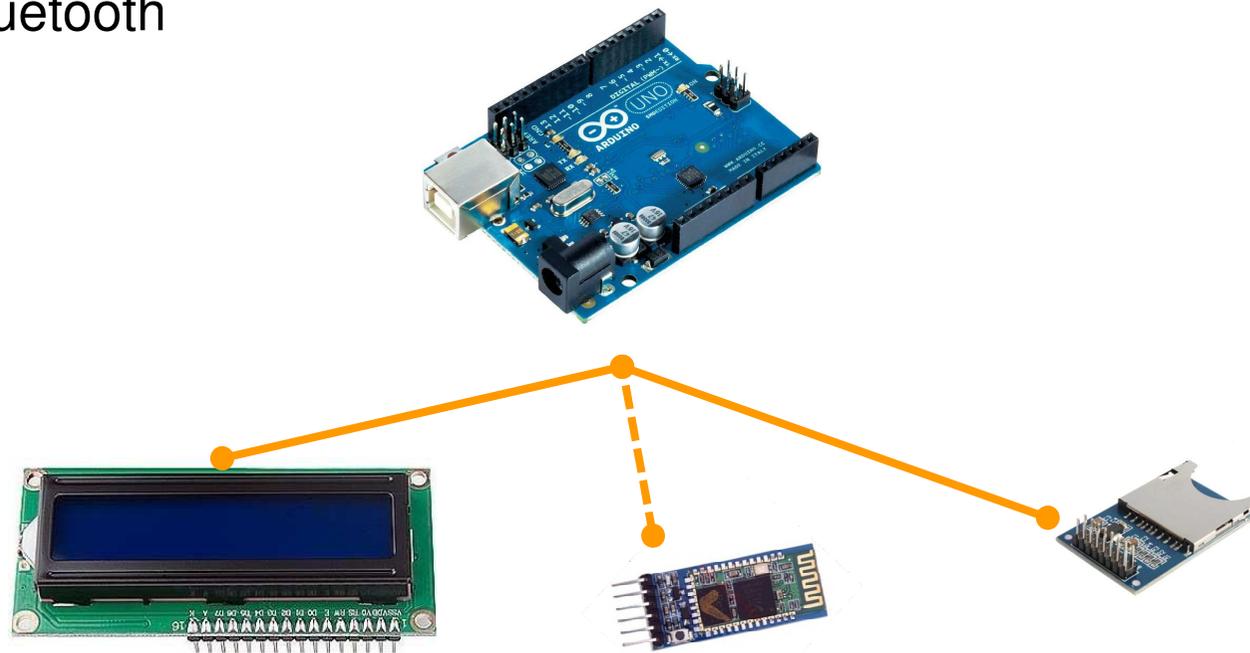
Temps de réponse de l'électrode

Création de l'instrument avec Arduino

Interfaces de sortie :

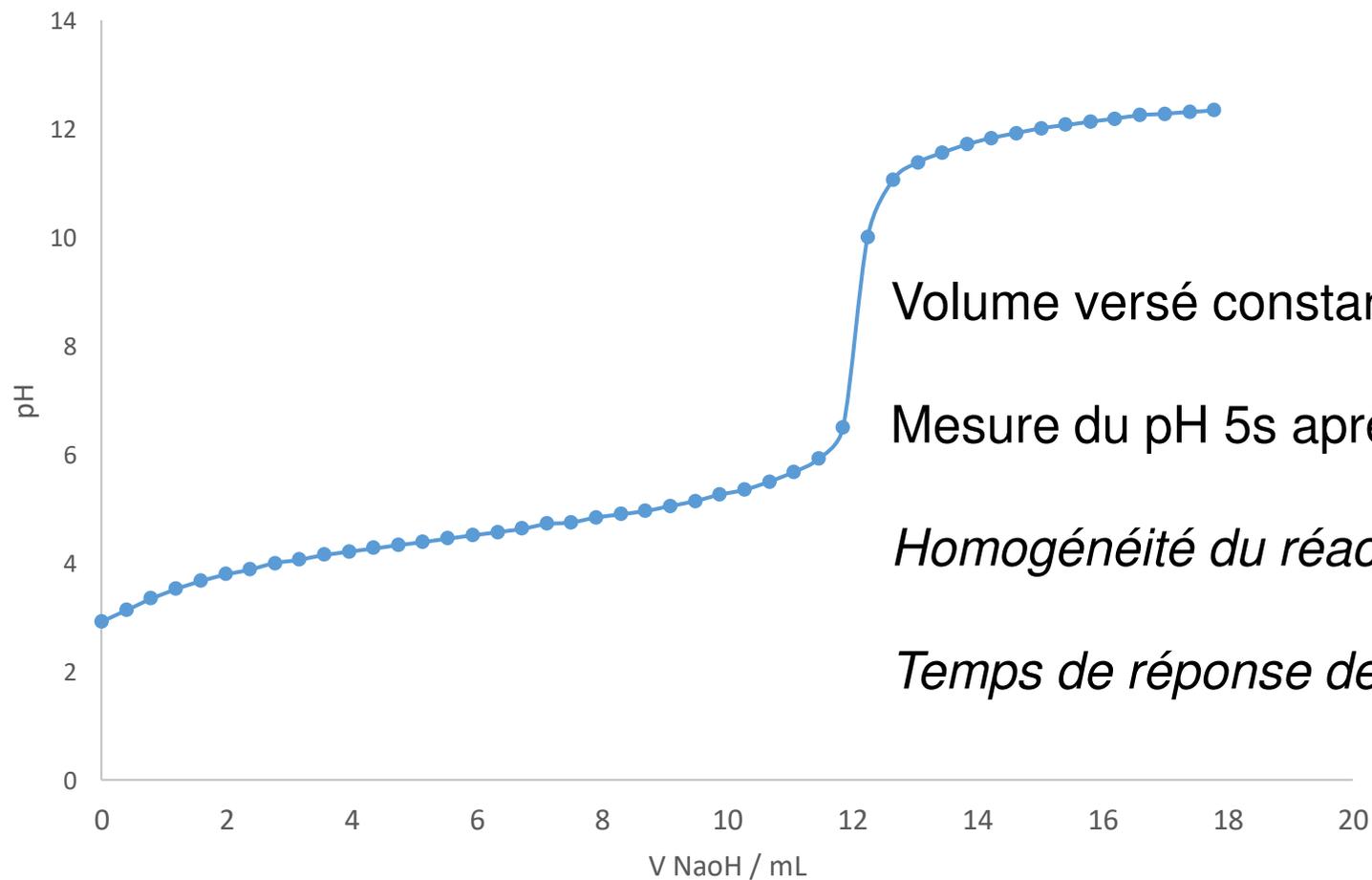
- Afficheur LCD
- Carte SD
- Bluetooth

**Délais dans la transmission
de l'information**



Un exemple de titrage

Dosage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution de soude



Volume versé constant

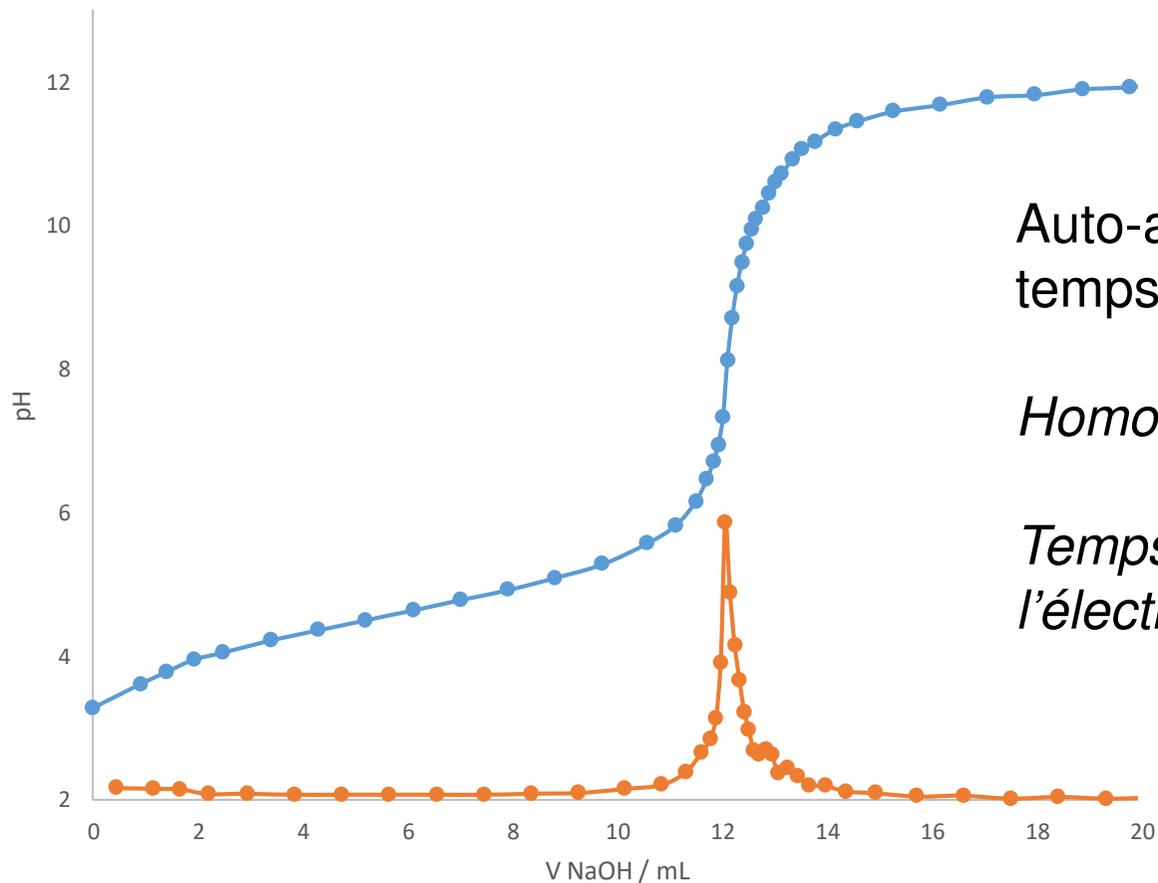
Mesure du pH 5s après ajout

Homogénéité du réacteur ?

Temps de réponse de l'électrode ?

Un exemple de titrage automatique

Dosage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution de soude



Auto-adaptation volume et
temps d'équilibre

Homogénéité du réacteur

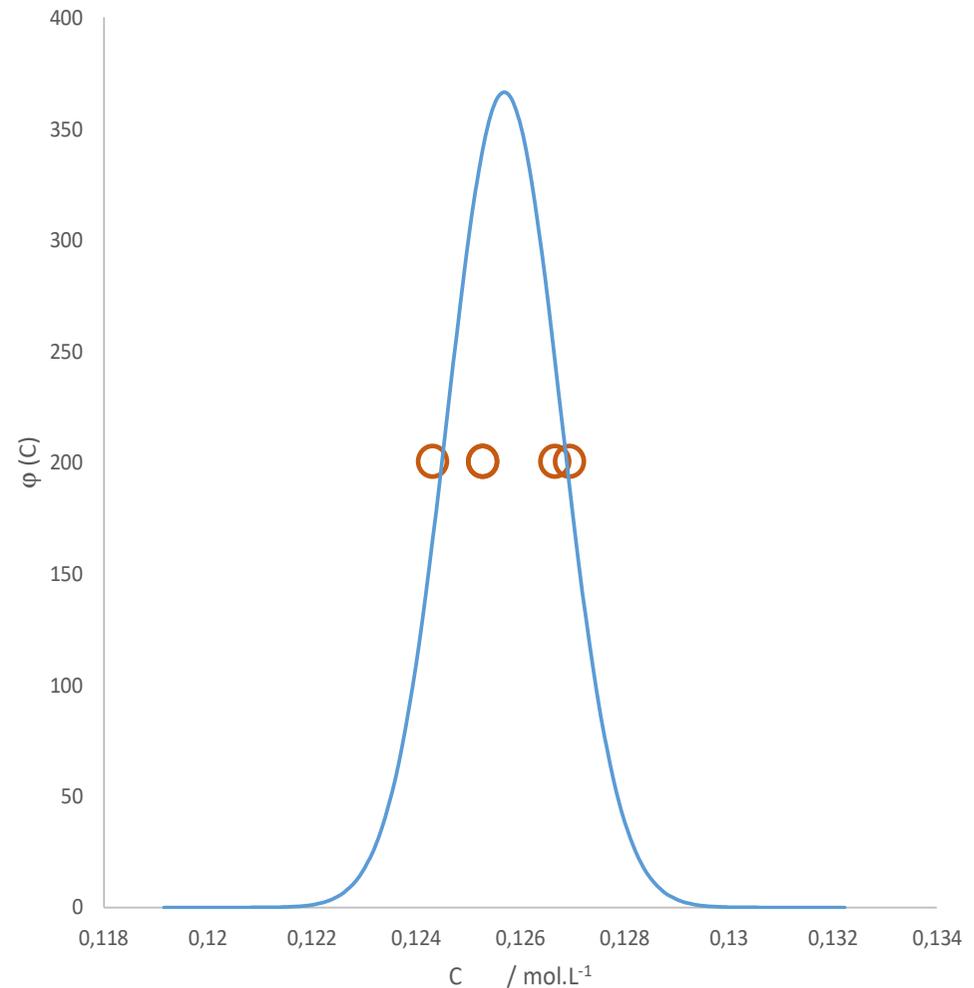
*Temps de réponse de
l'électrode*

Evaluation de la répétabilité

Dosage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution de soude

$$C_{\text{NaOH}} = 0,1025 \text{ mol.L}^{-1}$$

m CH ₃ CO ₂ H / g	Ve _q NaOH / mL	C CH ₃ CO ₂ H / mol.L ⁻¹
15,8	19,31	0,125271
9,21	11,17	0,124313
9,73	12,05	0,126940
12,22	15,1	0,126657
15,8	19,31	0,125271
	moyenne	0,1257
	ecart type	0,0011
	RSD	0,87%



Et pour la justesse ?

Se comparer à une valeur de référence

Pas à celle indiquée sur l'étiquette d'un produit commercial courant !



Une piste de formation... ...adaptable à différents niveaux

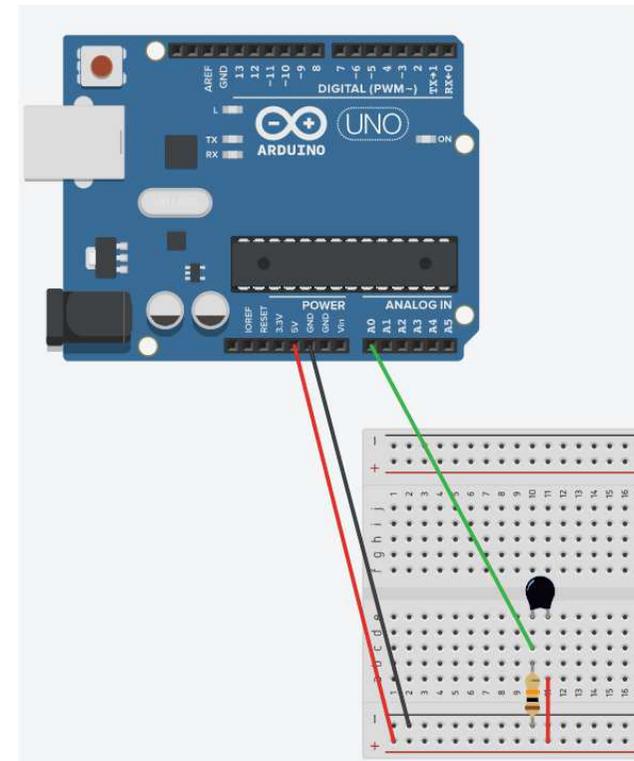
Construire l'instrument de mesure permet de mieux appréhender ses performances, et donc ses limites

Type de signal mesuré

Justesse et fidélité

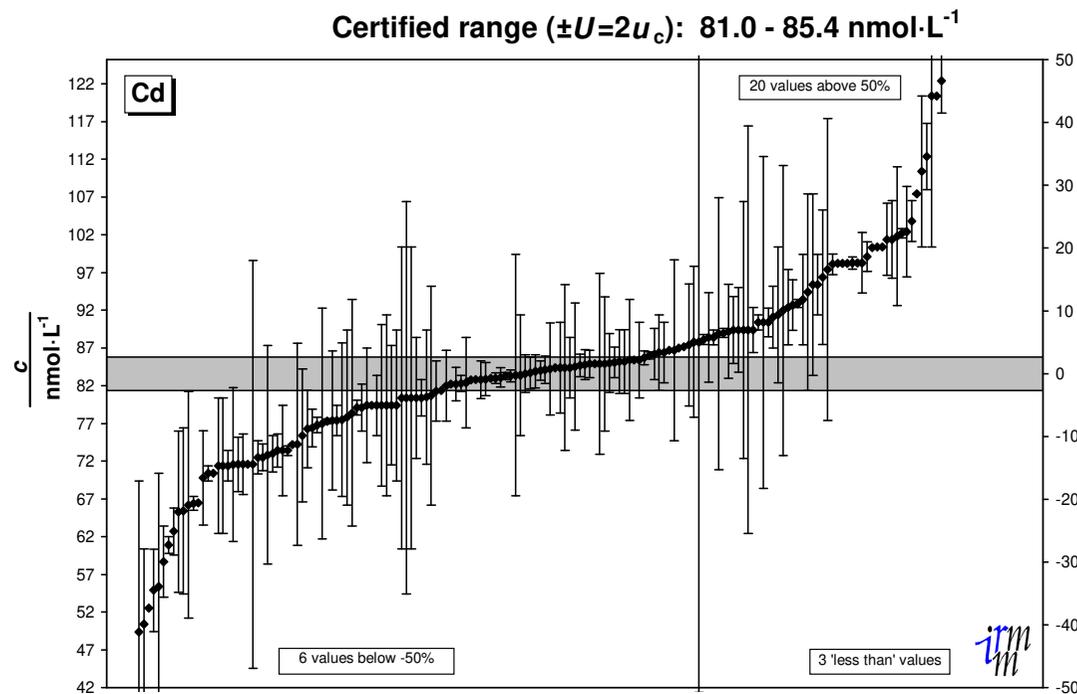
Optimisation de l'instrument

Quel coût pour quel instrument ?



Et si on faisait un vrai test de performance ?

Organiser un essai interlaboratoire dans le groupe classe



Results from all laboratories.



20 février 2019



**Le Canard
enchaîné**



Journal satirique paraissant le mercredi

Circulez, y a rien à boire !

A PRÈS les radars et la limitation à 80 km/h, c'est l'alcool au volant qui risque de coincer. La semaine dernière, une discrète réunion s'est tenue à Beauvau. L'Unité de coordination de la lutte contre l'insécurité routière (Uclir) s'alarmait d'un bug majeur : la marge d'erreur sur les éthylomètres !

Les responsables de l'Uclir ont lu et relu deux décisions de justice. La première a été rendue le 4 avril 2018 par le tribunal administratif de Versailles. Saisie par un automobiliste qui contestait une suspension de deux mois pour conduite avec 0,40 milli-

gramme d'alcool par litre d'air expiré, la juridiction a déclaré cette décision illégale. Motif : la préfète « n'a pas pris en compte la marge d'erreur maximale tolérée » de 8 %.

Conduite au radar

Traduction : si le taux d'alcool s'avérait inférieur de 8 % au chiffre mesuré par l'éthylomètre, le conducteur restait certes fautif, mais non passible du retrait de permis. Deux mois plus tard, le jugement était confirmé par le Conseil d'Etat.

« Pour qu'un préfet puisse vous retirer votre permis, explique M^e Rémy Josseaume,

spécialisé dans les délits routiers, vous devez être contrôlé au moins 0,4348 milligramme d'alcool par litre d'air expiré. »

Une reconfiguration des instruments de mesure coûterait au minimum 2,5 millions d'euros, a estimé l'Uclir, et il faudrait, en prime, modifier le logiciel de rédaction de procédure de la police. Sans compter le toilettage du Code de la route. « Personne n'y avait pensé jusqu'à présent, s'étonne un haut fonctionnaire. Pour les radars, la marge d'erreur est prise en compte, pas pour l'alcool... » Voilà le hic.