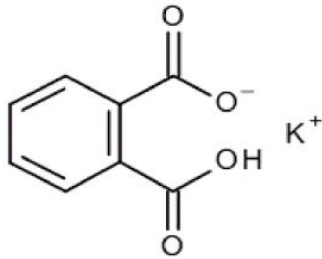


Introduction : les incertitudes lors d'un titrage



$$n(\text{HPK}) = n(\text{OH}^-)$$

$$m/M = [\text{OH}^-] \cdot V_{\text{éq}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{m(\text{HPK})}{M(\text{HPK})V_{\text{éq}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{m(\text{HPK})P}{M(\text{HPK})V_{\text{éq}}}$$

$$M(\text{HPK}) = 204,2212 \text{ g.mol}^{-1}$$

Introduction : les incertitudes

$$[\text{OH}^-] = \frac{m(\text{HPK})P}{M(\text{HPK})V_{\text{éq}}}$$

$$u([\text{OH}^-]) = [\text{OH}^-] \sqrt{\left(\frac{u(m(\text{HPK}))}{m(\text{HPK})}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

JCGM 100:2008(F) (GUM)

Évaluation des données de Mesure — Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure

Introduction : les incertitudes

$$|u([OH^-])| = [OH^-] \left[\left| \frac{u(m)}{m} \right| + \left| \frac{u(P)}{P} \right| + \left| \frac{u(M)}{M} \right| + \left| \frac{u(V_{eq})}{V_{eq}} \right| \right]$$

J'aime pas les incertitudes.

Introduction : les incertitudes

Décision

Problème

Prise en compte des paramètres

Prise en compte de l'incertitude sur les paramètres

Intervention des probabilités

Introduction : les incertitudes

Par contraste avec ce point de vue de la probabilité fondée sur la fréquence, un autre point de vue aussi valable est que la probabilité est **une mesure du degré de croyance** en ce qu'un événement se produise (...)

En adoptant une interprétation de la probabilité fondée sur le degré de croyance, l'écart-type(incertitude-type) et la loi de propagation de l'incertitude [Équation (E.3)] comme bases pour l'évaluation et l'expression de l'incertitude de mesure, **comme cela a été fait dans ce Guide....**

GUM, p. 59

GUM : propagation de variance

$$z - \mu_z = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial w_i} (w_i - \mu_i)$$

où tous les termes de degré plus élevé sont supposés être négligeables et avec $\mu_z = f(\mu_1, \mu_2, \dots)$, de la différence $z - \mu_z$ est alors donné par

$$(z - \mu_z)^2 = \left(\sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial w_i} (w_i - \mu_i) \right)^2$$

qui peut être écrit sous la forme

$$(z - \mu_z)^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial w_i} \right)^2 (w_i - \mu_i)^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial w_i} \frac{\partial f}{\partial w_j} (w_i - \mu_i) (w_j - \mu_j)$$

L'espérance mathématique du carré de la différence $(z - \mu_z)^2$ est la variance de z , soit $E[(z - \mu_z)^2]$, alors l'Équation [\(E.2b\)](#) conduit à

Gum : propagation de variance

$$f(x) = f(a) + \frac{(x-a)^1}{1!} f'(a) + \frac{(x-a)^2}{2!} f^{(2)}(a) + \dots + \frac{(x-a)^n}{n!} f^{(n)}(a) + o(x^n)$$

Formule de Taylor

En s'arrêtant au premier ordre :

$$f(x) = f(a) + (x-a) f'(a)$$

$$z - \mu_z = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial w_i} (w_i - \mu_i)$$

Pour les fonctions de plusieurs variables :

Gum : propagation de variance

$$z - \mu_z = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial w_i} (w_i - \mu_i)$$

où tous les termes de degré plus élevé sont supposés être négligeables et avec $\mu_z = f(\mu_1, \mu_2, \dots)$, de la différence $z - \mu_z$ est alors donné par

$$(z - \mu_z)^2 = \left(\sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial w_i} (w_i - \mu_i) \right)^2$$

qui peut être écrit sous la forme

$$(z - \mu_z)^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial w_i} \right)^2 (w_i - \mu_i)^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial w_i} \frac{\partial f}{\partial w_j} (w_i - \mu_i) (w_j - \mu_j)$$

L'espérance mathématique du carré de la différence $(z - \mu_z)^2$ est la variance de z , soit $E[(z - \mu_z)^2]$, alors l'Équation (E.2b) conduit à

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)$$

moyenne et écart type : 1ère approche

Paramètre de position :

La moyenne :

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$$

Paramètre de dispersion (statistique inférentielle) :

Variance :

$$V = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

$$\hat{s} = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Ecart-type :

Moyenne et écart type : 2ème approche

Elève 1	11,5	12	12,5
Elève 2	6	12	18

$$f(\theta) = (6 - \theta)^2 + (12 - \theta)^2 + (18 - \theta)^2$$

Conduit au meilleur couple (moyenne ; variance)

$$f(\theta) = |6 - \theta| + |12 - \theta| + |18 - \theta|$$

Conduit au meilleur couple (médiane ; MAD)

Les incertitudes

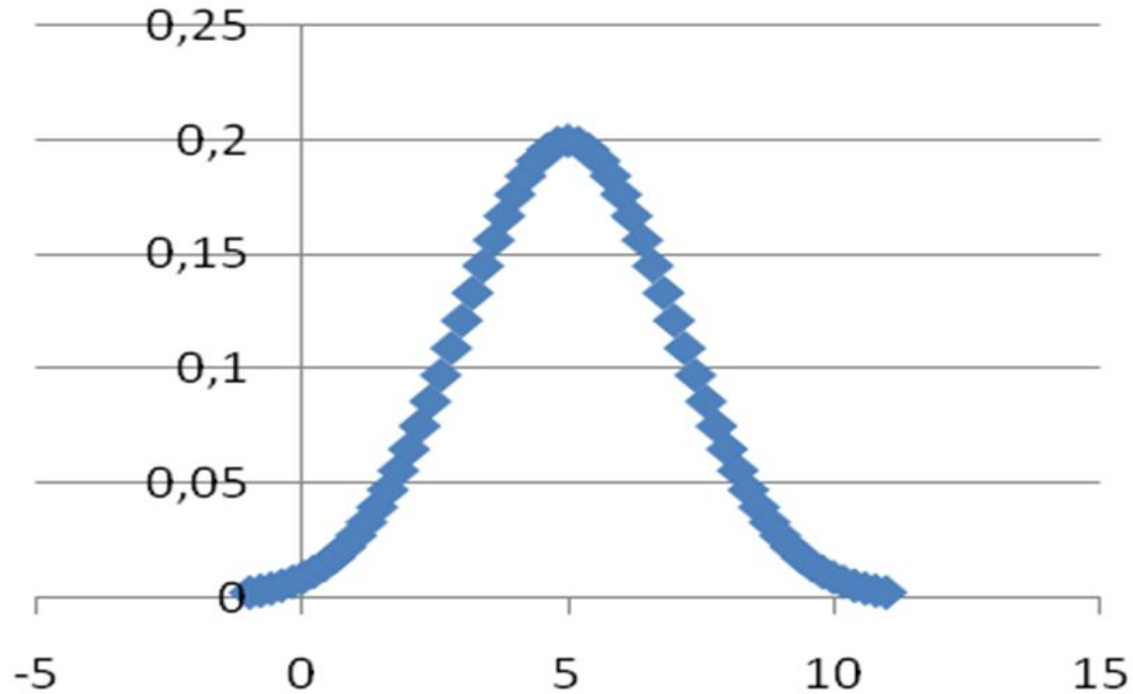
$$z - \mu_z = \sum_i \frac{\partial f}{\partial w_i} (x_i - \mu_i)$$

$$|z - \mu_z| = \left| \sum_i \frac{\partial f}{\partial w_i} (x_i - \mu_i) \right| \leq \sum_i \left| \frac{\partial f}{\partial w_i} (x_i - \mu_i) \right|$$

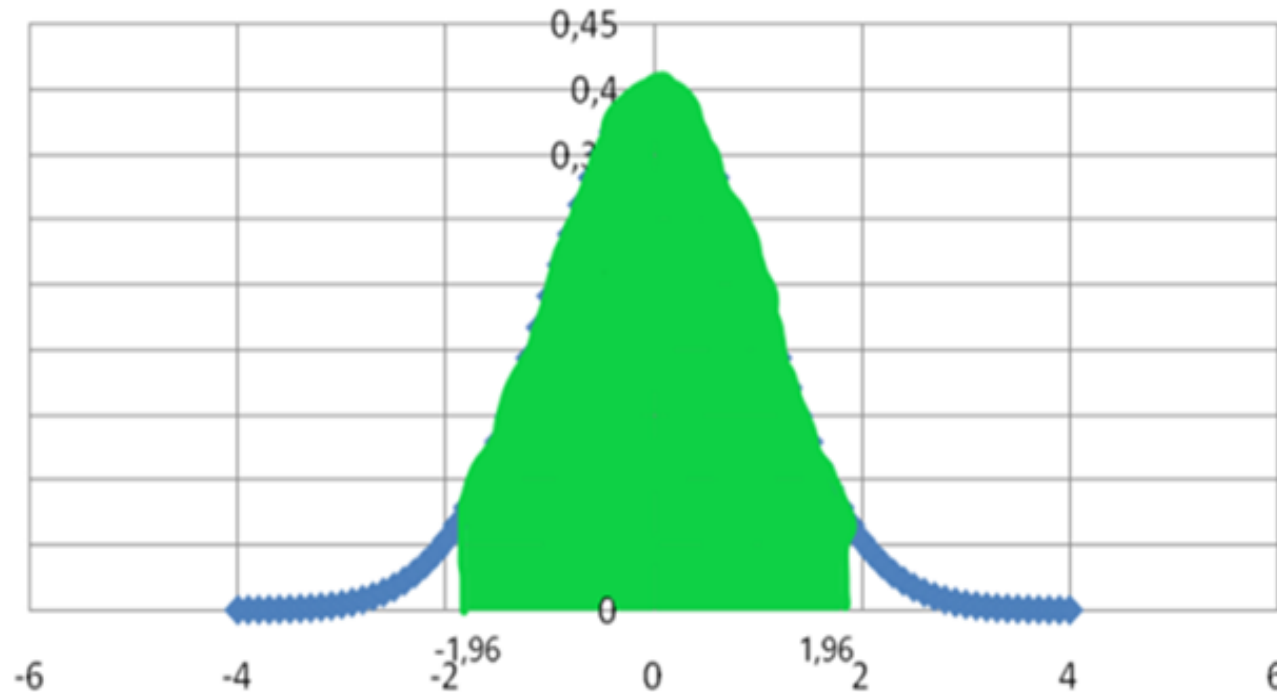
Plus pessimiste

Plus prudent

moyenne et écart type : *IC* et Z-score



moyenne et écart type : *IC* et « Z-score »



$z \sim \mathcal{N}(0, 1) \rightarrow P(-1,96 < z < 1,96) = 95 \%$

On va pas chipoter $P(-2 < z < 2) = 95 \%$ et $P(-3 < z < 3) = 99 \%$

moyenne et écart type : *IC* et « Z-score »

Thm 1 :

$$X \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma) \rightarrow z = \frac{X - \mu}{\sigma} \sim \mathcal{N}(0, 1)$$

Donc :

$$P(-2 < z < 2) = 95 \%$$

$$P\left(-2 < \frac{X - \mu}{\sigma} < 2\right) = 95 \%$$

$$P(-2\sigma < X - \mu < 2\sigma) = 95 \%$$

$$P(\mu - 2\sigma < X < \mu + 2\sigma) = 95 \%$$

moyenne et écart type : *IC* et « Z-score »

Démo :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{(t-\mu)^2}{2\sigma^2}} dt$$

On pose $z = \frac{x-\mu}{\sigma}$; changement de variable $u = \frac{t-\mu}{\sigma} \rightarrow du = \frac{dt}{\sigma}$

$$f(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-\frac{u^2}{2}} \sigma du = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-\frac{u^2}{2}} du$$

moyenne et écart type : *IC* et « *Z-score* »

Question 1 : point aberrant ?

95% de chances que X soit dans l'intervalle $[\mu - 2\sigma ; \mu + 2\sigma]$

99% de chances que X soit dans l'intervalle $[\mu - 3\sigma ; \mu + 3\sigma] = [\mu - 3\sigma ; \mu + 3\sigma]$

moyenne et écart type : *IC* et « Z-score »

2) Incertitude sur l'écart type : Étudié par Gosset genre 1905, loi de Student.

$$z = \frac{X - \mu}{\sigma} = \sqrt{n} \frac{X - \mu}{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} ???$$

$$r = \frac{s[u(\bar{x})]}{u(\bar{x})} = \frac{\sqrt{V(\bar{s})}}{E(\bar{s})}$$

$$r \approx \frac{1}{\sqrt{2(n-1)}}$$

n	5	10	15	20	30
r (%)	35,3	23,5	19	16	13

Par exemple pr 15 valeurs, 20% d'erreur

$$1.9/1 = 1.9 \text{ mais } 1.9/0.8 = 2.4$$

Théorie : estimateur

$$X_1, X_2, \dots, X_n \rightarrow \hat{\theta}$$

$$(x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow \bar{x}_1$$

$$(x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow \bar{x}_2$$

$$\vdots$$

$$(x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow \bar{x}_p$$

Théorie : estimateur

Soit un paramètre θ à estimer. Je l'estime par $\hat{\theta}$

Incertitude définitionnelle ? intrinsèque ?



$$I = \iint \vec{j} \cdot d\vec{S}$$

Fil électrique cylindrique $I = J \cdot \pi r^2$

$$\hat{\theta} - \theta \rightarrow 0$$

X variable aléatoire (va) muni d'une densité f

$$E(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx, \text{ si elle cvg}$$

De façon plus générale

$$E(X) = \int_{\Omega} X(\omega) dP(\omega)$$

$$\mathbb{E}(\hat{\theta} - \theta) \rightarrow 0$$

$$\text{Déf : EQM} = E[(\hat{\theta} - \theta)^2] \rightarrow 0$$

Moyenne et écart type : bon estimateurs ?

$$\begin{aligned}E(\hat{\theta} - \theta)^2 &= E[\hat{\theta} - E(\hat{\theta}) + E(\hat{\theta}) - \theta]^2 \\&= E[(\hat{\theta} - E(\hat{\theta})) + (E(\hat{\theta}) - \theta)]^2 \\&= E\{[\hat{\theta} - E(\hat{\theta})]^2 + 2(\hat{\theta} - E(\hat{\theta}))(E(\hat{\theta}) - \theta) + (E(\hat{\theta}) - \theta)^2\} \\&= E[(\hat{\theta} - E(\hat{\theta}))^2] + 2E[(\hat{\theta} - E(\hat{\theta}))(E(\hat{\theta}) - \theta)] + E[(E(\hat{\theta}) - \theta)^2]\end{aligned}$$

$$\text{Déf : biais} = E(\hat{\theta}) - \theta$$

Par linéarité de l'espérance $E(aX + b) = a E(X) + b$

$$E(\hat{\theta} - E(\hat{\theta}))(E(\hat{\theta}) - \theta) = (E(\hat{\theta}) - E(\hat{\theta})) (E(\hat{\theta}) - \theta) = 0$$

$$E(\hat{\theta} - \theta)^2 = E[(\hat{\theta} - E(\hat{\theta}))^2] + E[(E(\hat{\theta}) - \theta)^2]$$

$$E(\hat{\theta} - \theta)^2 = \text{Variance}(\hat{\theta}) + \text{biais}^2$$

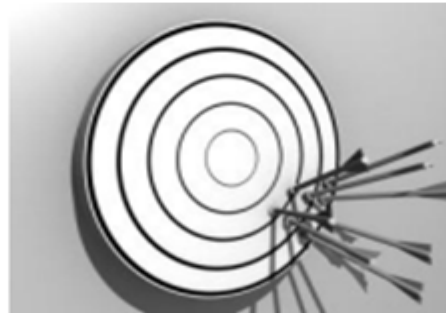
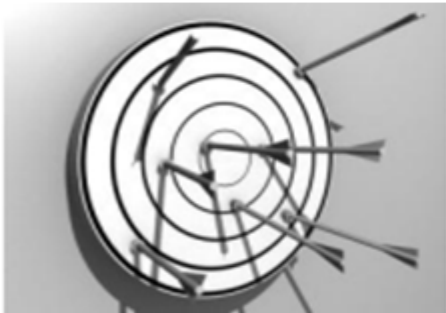
Moyenne et écart type : bon estimateurs ?

En conclusion : un bon estimateur ?

$$E(\hat{\theta} - \theta)^2 = \text{Variance}(\hat{\theta}) + \text{biais}^2$$

Avec $\text{biais} = E(\hat{\theta}) - \theta$

- Pas de biais : $E(\hat{\theta}) = \theta$: Son espérance est égale à la valeur qu'on cherche (si ça vaut 10 et que moi je mesure systématiquement 12, il y a un pb ! il y a un biais).
- Sa variance tend vers 0, cad que les valeurs ne sont asymptotiquement pas loin de mon estimateur.



Moyenne : bon estimateur ?

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}$$

- Biais :

$$E(\bar{X}) = E\left(\frac{\sum X_i}{n}\right) = \frac{1}{n} E\left(\sum X_i\right) = \frac{\sum E(X_i)}{n} = \frac{n\mu}{n} = \mu$$

Rq : loi faible des grands nombres

- Convergence

➤ Définition de la variance :

$$V(X) = \frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n} \quad \text{L'écart type } \sigma = \sqrt{V}$$

➤ Propriété de la variance $V(ax) = a^2 V(x)$

$$(x_1, \dots, x_n) \rightarrow (ax_1, \dots, ax_n)$$

$$V(ax) = a^2 V(X)$$

Démo :

$$V(ax) = \frac{\sum (ax_i - a\bar{X})^2}{n} = a^2 \frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n} = a^2 V(X)$$

$$\begin{aligned} \text{➤ } V(\bar{X}) &= V\left(\frac{\sum X_i}{n}\right) = \frac{1}{n^2} V\left(\sum X_i\right) = \frac{\sum V(X_i)}{n^2} = \frac{n\sigma^2}{n^2} = \frac{\sigma^2}{n} \\ \lim_{n \rightarrow \infty} V(\bar{X}) &= 0 \end{aligned}$$

- $E(\bar{X}) = \mu$
- $\hat{s}(\bar{X}) = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

Hep ! Démo du $\sqrt{n}$

Ecart-type : bon estimateur ?

1) Biais

$$\text{A priori } s_n^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}$$

$$\hat{s}_n^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}$$

$$E(\hat{s}_n^2) = \frac{n-1}{n} \sigma^2$$

Il y a un biais !

$$\frac{n}{n-1} E(\hat{s}_n^2) = \sigma^2$$

$$E\left(\frac{n}{n-1} s_n^2\right) = \sigma^2$$

Et donc un bon estimateur de la variance est $\hat{s}_n^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$

Hep ! Démo du (n-1)

Ecart-type : bon estimateur ?

Démo :

$$\begin{aligned} E[S_n^2] &= E\left[\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n}\right] \\ &= \frac{\sum E(X_i - \bar{X})^2}{n} \\ &= \frac{\sum E(X_i^2 - 2X_i\bar{X} + \bar{X}^2)}{n} \\ &= \frac{\sum E(X_i^2) - 2\sum E(X_i)\bar{X} + E(\bar{X})^2}{n} \\ &= \frac{\sum E(X_i^2) - 2E(X_i)\bar{X} + E(\bar{X})^2}{n} \\ &= \frac{1}{n} [\sum E(X_i^2) - \sum E(\bar{X})^2] \end{aligned}$$

De façon générale, formule de König :

$$V(X) = E(X^2) - [E(X)]^2$$

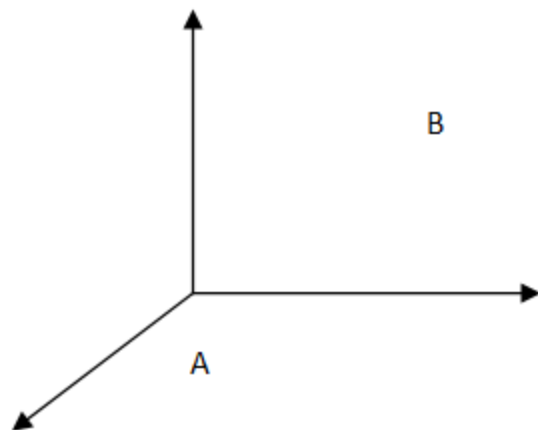
D'où on déduit avec beaucoup de finesse que : $E(X^2) = V(X) + [E(X)]^2$

Appliqué à X_i (μ, σ^2) : $E(X_i^2) = V(X_i) + [E(X_i)]^2 = \sigma^2 + \mu^2$

Appliqué à $\bar{X}$ ($\mu, \sigma^2/n$) : $E(\bar{X}^2) = V(\bar{X}) + [E(\bar{X})]^2 = \frac{\sigma^2}{n} + \mu^2$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{n} [\sum E(X_i^2) - \sum E(\bar{X})^2] \\ &= \frac{1}{n} [n(\sigma^2 + \mu^2) - n(\frac{\sigma^2}{n} + \mu^2)] \end{aligned}$$

$$E(S_n^2) = \frac{n-1}{n} \sigma^2$$



$$AB = \sqrt{(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2 + (z_B - z_A)^2} \text{ (norme euclidienne classique)}$$

D'un point de vue géométrique

$$\|\overrightarrow{AB}\|^2 = \overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AB} = [(x_B - x_A) \vec{i} + (y_B - y_A) \vec{j}] \cdot [(x_B - x_A) \vec{i} + (y_B - y_A) \vec{j}]$$

Choix de la norme 2

- ANOVA

$$\sum_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y})^2 \right) = \sum_{i=1}^k \left[\sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \right] + n \cdot \sum_{i=1}^k (\bar{y}_i - \bar{y})^2$$

- Lois de la moyenne

$$\text{Si } X \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma) \text{ alors } \sqrt{n} \frac{(\bar{X} - \mu)}{s} \sim \mathcal{T}_{n-1}$$

- Tests d'hypothèses

Student, Levenne...

Cochran, Grubbs

- Régression linéaire (tests r^2 , Fisher Snedecor, χ^2 ...)

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

Ecart-type : bon estimateur ?

- Tout fonctionne très bien.... Tant qu'on est dans L^2
- Si les hypothèses ne sont plus vérifiées : (disymétrie, queues lourdes, points aberrants) ça ne fonctionne plus.
- Alors (moyenne et écart type) ne veulent plus rien dire.
- Meilleur couple (médiane ; MAD)

Introduction : les incertitudes

Iso 13528

Symétrie

5.3.2

En général, il n'est pas nécessaire de vérifier que les résultats suivent une distribution normale, mais il est important de vérifier, au moins visuellement, la symétrie approximative.

IC et Z-score ?

CTCB (Centre Toulousain pour le contrôle de qualité en Biologie Clinique).

Historiquement, le CTCB détectait les valeurs aberrantes par la méthode "**moyenne +/- 3 écart-types**". Toutefois, trois problèmes ont été identifiés lors de l'utilisation de ce protocole :

- on présuppose une distribution normale des données
- les estimateurs "moyenne" et "écart type" sont fortement impactés par les valeurs aberrantes
- ce protocole n'est pas adapté pour détecter des valeurs aberrantes dans des petits échantillons

Ainsi, le CTCB a fait le choix de suivre la recommandation de l'Harmonized Protocol for proficiency testing (IUPAC, page 161, point 1.a.) en 2000 et de détecter les valeurs aberrantes par la méthode "**médiane +/- 50%**".

La médiane est un estimateur simple de positionnement, adapté quel que soit le jeu de données et non dépendant des valeurs extrêmes.

Cependant, et comme toute méthode statistique, nous avons constaté des limites d'utilisation.

Ainsi, dans le cadre de l'amélioration continue et de réévaluation de nos outils statistiques, nous avons choisi d'appliquer la publication Detecting outliers (Leys et al., 2013) (cf. chapitre suivant « Évolution ») qui se base toujours sur la médiane mais prend en compte le jeu de données par l'intermédiaire de l'écart absolu médian (MAD)."

IC et Z-score ?

CTCB (Centre Toulousain pour le contrôle de qualité en Biologie Clinique).

deviation around the mean, see also *Journal of Experimental Social Psychology*, 49(4), 764-766

Note 1 : Initialement, le facteur était fixé à 3 donnant un intervalle de décision $Med - 3*MADe < xi < M + 3*MADe$. Dans la majorité des cas cela répondait à notre objectif, à savoir la détection des valeurs aberrantes. Néanmoins, et suite de son utilisation depuis Septembre 2017, des cas limites ont été détectés (élimination de valeurs non aberrantes) jusqu'au passage à un facteur de 5.

Note 2 : Sur un jeu de données, si la fréquence d'apparition d'une valeur est supérieure à 50%, alors la

IC et Z-score ?

CTCB (Centre Toulousain pour le contrôle de qualité en Biologie Clinique).

s'adapter à la gamme de mesure du paramètre.

Ainsi le critère de décision pour garder ou exclure une valeur est que x_i soit comprise dans l'intervalle ci-dessous :

$$\text{Med} - 5 \cdot \text{MADe} < x_i < \text{M} + 5 \cdot \text{MADe}$$

Sachant que l'écart absolu médian pondéré est obtenu en calculant la médiane des valeurs absolues de chaque observation ($x_{(i)}$), laquelle on soustrait la médiane (x) :

Mais alors.... On fait ce qu'on veut ??! (iso 13528)

Tableau E.5 - Statistiques résumées pour l'exemple de l'atrazine

Procédure	Position (moyenne)	Écart-type	$u(x_{pt})$
Robuste: médiane, nIQR (MAD_e)	0,262 0	0,040 2(0,038 6)	0,008 6
Robuste: algorithme A (x^*, s^*)	0,257 0	0,039 5	0,008 5
Robuste: Q/Hampel	0,260 0	0,042 6	0,009 1
Bootstrap (pour la moyenne)	0,250 3	0,066 7	0,011 3
Arithmétique, <u>valeurs aberrantes</u> éliminées	0,258 8	0,033 7	0,006 1
Arithmétique, <u>valeurs aberrantes</u> incluses	0,251 2	0,067 2	0,011 5

NOTE

Les différents progiciels du commerce ont des procédures différentes pour calculer les quartiles, ce qui peut entraîner des différences notables dans nIQR.

Des divergences mineures par rapport aux figures ci-dessus peuvent être dues à ces différences ou à des procédures d'arrondi différentes.

Application : la fiole

1) Norme ISO 4787 : décembre 2021

2) Guidelines on the Determination of Uncertainty in Gravimetric Volume Calibration EURAMET Calibration Guide No. 19 Version 3.0 (09/2018), 22 pages.

EURAMET est une association d'instituts nationaux de métrologie (NMI) créée le 11 janvier 2007. C'est l'organisation régionale de métrologie (RMO) pour l'Europe ; représentant français : LNE.

PROCEDURE FOR CALCULATING UNCERTAINTY IN GRAVIMETRIC DETERMINATION OF VOLUME

Mathematical expression of the volume V_0

$$V_0 = \frac{m}{\rho_W(t_W) - \rho_A(t_A, p_A, h_r)} \times \left(1 - \frac{\rho_A(t_A, p_A, h_r)}{\rho_B} \right) \times [1 - \gamma(t - t_0)] + \delta V_{op} + \delta V_{evap} + \delta V_{rep} \quad (6)$$

Application : la fiole

Table 2 – Summary for the standard uncertainty components

Quantity X_i	Estimate x_i	Standard uncertainty component $u(x_i)$	Value of standard uncertainty $u(x_i)$	$c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i}$	$u_i \equiv c_i \times u(x_i)$ (mL)	Degrees of freedom
Mass	996.9499 g	$u(m)$	0.0048 g	1.00 mL/g	4.82×10^{-3}	203
Temperature	20.50 °C	$u(t)$	0.144 °C	-1×10^{-2} mL/°C	-1.44×10^{-3}	∞
Water density	0.9981 g/mL	$u(\rho_w)$	5.12×10^{-6} g/mL	-1000 mL ² /g	-5.13×10^{-3}	∞
Air density	0.0012 g/mL	$u(\rho_A)$	3.79×10^{-7} g/mL	877 mL ² /g	3.33×10^{-4}	∞
Density of the reference weights	7.96 g/mL	$u(\rho_B)$	0.03 g/mL	1.87×10^{-2} mL ² /g	5.62×10^{-4}	∞
Coefficient of thermal expansion from the flask material	1×10^{-5} °C ⁻¹	$u(\gamma)$	2.89×10^{-7} °C ⁻¹	-499.9 °CmL	-1.44×10^{-4}	∞
Meniscus reading	0	$u(\delta V_{men})$	0.021 mL	1	0.021	∞
Measurement Repeatability	0	$u(\delta V_{rep})$	0.011 mL	1	0.011	9
					$u_c^2(V_{20}) = \sum u_i^2(V_{20}) = 6.27 \times 10^{-4}$ mL ² $u_c(V_{20}) = 0.025$ mL $U(V_{20}) = 0.050$ mL $\nu_{eff}(V_{20}) = 242$ $k = 2.0$	

Application : la fiole

Guide EURACHEM / CITAC CG4 Quantifier l'Incertitude des Mesures Analytiques Troisième Edition

Volume V

Le volume a trois influences majeures : étalonnage, répétabilité et effets de la température.

- i) *Etalonnage* : Le fabricant indique pour la fiole un volume de 100 mL $\pm$ 0,1 mL mesuré à une température de 20 °C. La valeur de l'incertitude est donnée sans information sur le niveau de confiance ni sur la distribution, aussi une supposition s'avère nécessaire. Ici, on calcule l'incertitude type en supposant que la distribution est triangulaire.

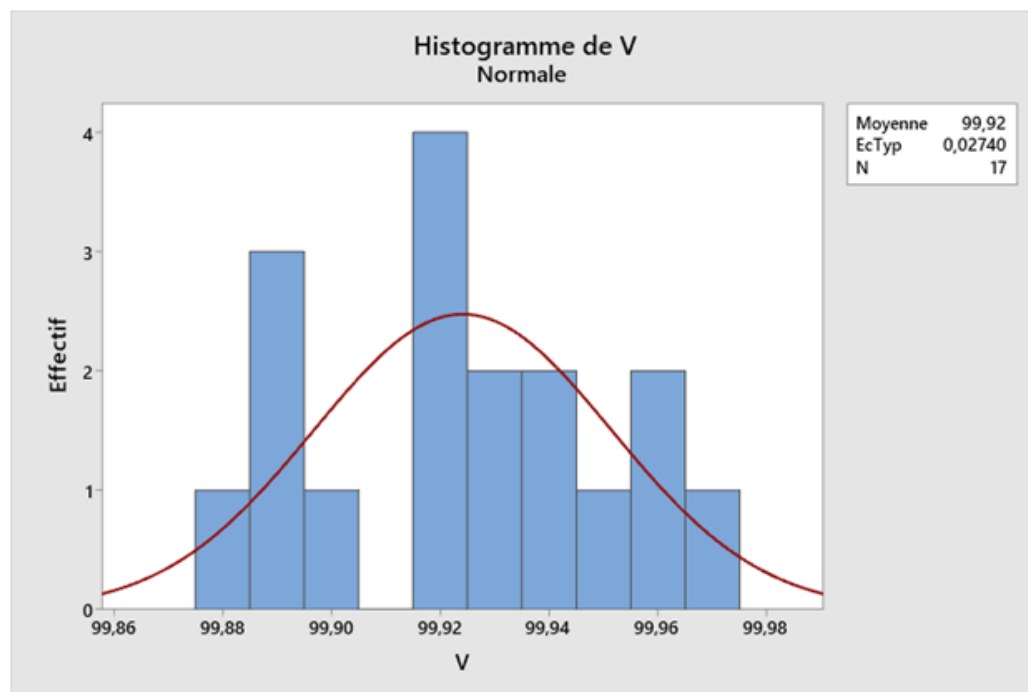
$$\frac{0.1 \text{ ml}}{\sqrt{6}} = 0.04 \text{ ml}$$

REMARQUE :

Une distribution triangulaire a été choisie car dans un processus de production efficace, la valeur nominale est plus probable que ne le sont les extrêmes. La distribution qui en résulte est mieux représentée par une distribution triangulaire que par une distribution rectangulaire.

- ii) *Répétabilité* : L'incertitude due à des variations dans le remplissage peut être estimée à partir d'une expérience de répétabilité sur un exemple typique de la fiole utilisée. Une série de dix expériences de remplissage et de pesée réalisées sur une fiole typique de 100 mL a donné un écart-type de 0,02 mL. Celui-ci peut être directement utilisé comme incertitude type.
- iii) *Température* : D'après le fabricant, la fiole a été étalonnée à une température de 20 °C, alors que la température du laboratoire varie entre les limites de $\pm$ 4 °C. L'incertitude résultant de cet effet peut être calculée à partir de l'estimation de l'intervalle de

Application : la fiole



Application : la fio

températures et du coefficient de dilatation volumique. La dilatation volumique du liquide est nettement plus importante que celle de la fiole, aussi faut-il seulement considérer la première. Le coefficient de dilatation volumique de l'eau est de $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, ce qui conduit à une variation du volume de :

$$\pm (100 \times 4 \times 2,1 \times 10^{-4}) = \pm 0,084 \text{ mL}$$

L'incertitude type est calculée en supposant que la variation des températures suit une distribution rectangulaire, c'est-à-dire :

$$\frac{0.084 \text{ ml}}{\sqrt{3}} = 0.05 \text{ mL}$$

Les trois contributions sont combinées pour donner l'incertitude type $u(V)$ du volume V

$$u(V) = \sqrt{0.04^2 + 0.02^2 + 0.05^2} = 0.07 \text{ mL}$$

Application : la fio

températures et du coefficient de dilatation volumique. La dilatation volumique du liquide est nettement plus importante que celle de la fiole, aussi faut-il seulement considérer la première. Le coefficient de dilatation volumique de l'eau est de $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, ce qui conduit à une variation du volume de :

$$\pm (100 \times 4 \times 2,1 \times 10^{-4}) = \pm 0,084 \text{ mL}$$

L'incertitude type est calculée en supposant que la variation des températures suit une distribution rectangulaire, c'est-à-dire :

$$\frac{0.084 \text{ ml}}{\sqrt{3}} = 0.05 \text{ mL}$$

Les trois contributions sont combinées pour donner l'incertitude type $u(V)$ du volume V

$$u(V) = \sqrt{0.04^2 + 0.02^2 + 0.05^2} = 0.07 \text{ mL}$$

les incertitudes théoriques par GUM

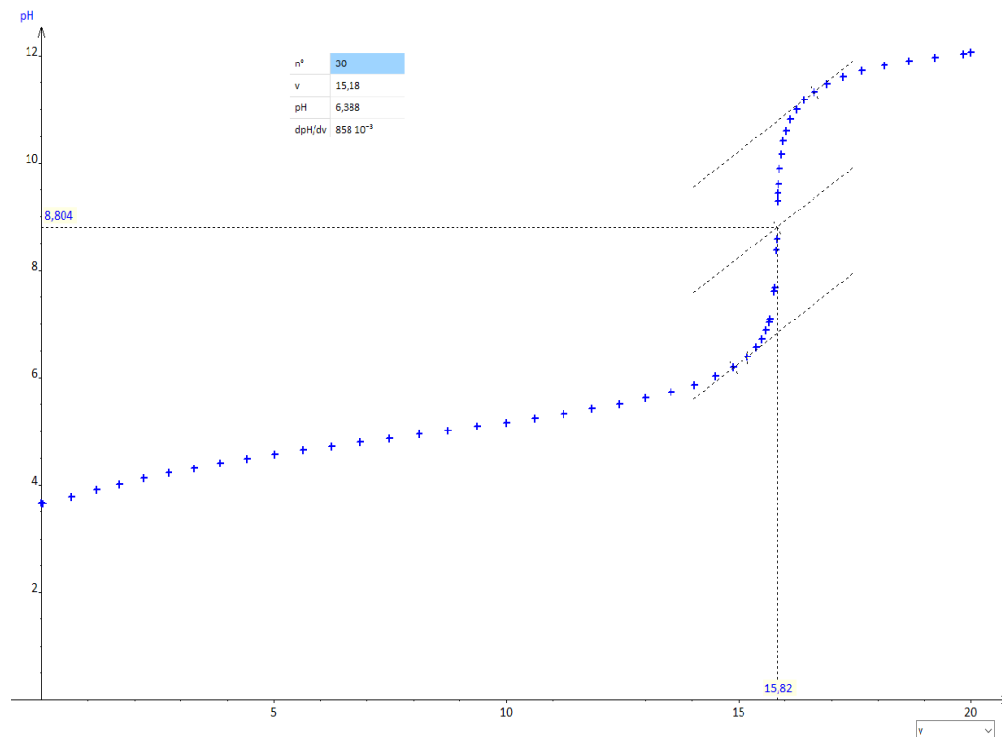
$$[\text{OH}^-] = \frac{m(\text{HPK})P}{M(\text{HPK})V_{\text{éq}}}$$

$$u([\text{OH}^-]) = [\text{OH}^-] \sqrt{\left(\frac{u(m(\text{HPK}))}{m(\text{HPK})}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

JCGM 100:2008(F) (GUM)

Évaluation des données de Mesure — Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure

Gum : le QUAM



Gum : le QUAM

donc « La possibilité d'une différence systématique entre le point final déterminé et le point d'équivalence (biais), due à l'absorption de carbonate pendant le titrage et à l'inexactitude dans l'évaluation mathématique du point final à partir de la courbe de dosage. Toutes les expériences comprennent toujours au moins la répétabilité du volume délivré par la burette à piston et la répétabilité de l'opération de pesée. **Par conséquent il est raisonnable de combiner toutes les contributions de la répétabilité en une seule contribution pour l'ensemble de l'expérience** », ce qui est quand même une grosse hypothèse

Gum : le QUAM

$$u([OH^-]) = [OH^-] \sqrt{\left(\frac{u(m(HPK))}{m(HPK)}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2}$$

$$u([OH^-]) = [OH^-] \sqrt{\left(\frac{u(\text{répétabilité})}{\text{répétabilité}}\right)^2 + \left(\frac{u(m(HPK))}{m(HPK)}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2}$$

Gum : le QUAM calcul de $u(V_{\text{eq}})$

$$\rightarrow \sqrt{0.004^2 + 0.012^2 + 0.09^2 + 0.03^2}$$

$$\rightarrow \sqrt{0.012^2 + 0.09^2 + 0.03^2}$$

Avec IC : biais de 0,05 mL (écart type de 0,03 mL)

1) Détermination de $u(m)$

Tare (notée, I_E) = 60,1562 g

Tare + HPK (notée I_L) = 60,5450 g

$$m(\text{HPK}) = I_L - I_E = 0,3888 \text{ g}$$

Guide EURAMET n°19 (se réfère au Guide EURAMET n°18)

$$u(m) = \sqrt{u^2(I_E) + u^2(I_L) - 2r(I_L, I_E)u(I_L)u(I_E) + u^2(\text{répétabilité})}$$

$$u(m) = \sqrt{u^2(I_E) + u^2(I_L) + u^2(\text{répétabilité})}$$

$u(I_E) = u(I_L)$ évidemment, soit :

$$u(m) = \sqrt{u^2(\text{répétabilité}) + 2u^2(I_E)} \text{ ce qui est bien plus sympathique.}$$

1) Détermination de $u(m)$

KERN	ADJ 100-4	ADJ 200-4	ADJ 600-C3
N° d'art. / Type	TADJ 100-4-A	TADJ 200-4-A	TADJ 600-C3-A
Unité par défaut	g	g	ct
Lisibilité (d)	0,0001 g	0,0001 g	0,001 ct 0,0001 g
Plage de pesée (max)	120 g	210 g	600 ct 120 g
Reproductibilité = <i>constante</i>	0,0002 g	0,0002 g	0,002 ct 0,0002 g
Linéarité	± 0.0004 g	± 0.0004 g	± 0.004ct ± 0,0004 g
Poids d'ajustage	interne		
Temps de stabilisation	4 sec		
Temps de préchauffage	8 h		
Unités de pesage	g, oz, ct, lb		
Plus petit poids des pièces en comptage des pièces	1 mg (sous conditions de laboratoire) 10 mg (sous conditions normal))		
Quantité de pièces de référence en comptage de pièces	10, 20, 50, 100, 1000		
Plateau de pesée, acier inox	ø 90 mm		
Dimensions caisse (l x L x h) mm	230 x 310 x 330		230 x 310 x 230
Poids net (kg)	4,9		3,8
Conditions ambiantes autorisées	+10° C jusqu'à +30° C		
Degré hygrométrique	20 ~ 85 % relative (not condensing)		
Bloc secteur tension d'entrée	AC 100 - 240 V, 50 - 60 Hz 2,0 A		
Balance tension d'entrée	DC 12 V, 2A		
Interface	RS232C		

1) Détermination de u(m)

- **Une erreur de linéarité** : le fabricant indique +/- 0,4 mg, distribution rectangulaire donc $u(\text{linéarité}) = \frac{0,4}{\sqrt{3}} = 0,23 \text{ mg}$.
- **Une erreur de résolution** : c'est une balance numérique... Elle s'arrête à 4 chiffres après la virgule, soit 0,1 mg, c'est-à-dire +/- $\frac{0,1}{2}$ mg. Pour une distribution rectangulaire, $u(\text{résolution}) = \frac{\frac{0,1}{2}}{\sqrt{3}} = \frac{0,1}{2\sqrt{3}} = 0,029 \text{ mg}$.
- **Une erreur d'excentration** : pas d'information majeure sur la notice, sinon le choix d'une distribution rectangulaire se serait imposé.
- Et enfin, ils poussent l'amabilité jusqu'à donner **l'erreur de répétabilité** égale à 0,2 mg.

Au final, $u(m) = \sqrt{0,2^2 + 2[(0,23)^2 + (0,029)^2]} = 0,38 \text{ mg}$,

2) Détermination de $u(P)$ et $u(M)$: cf QUAM

$$P = 1,0000 \pm 0,0005$$

$$u(P) = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 2,9 \cdot 10^{-4}$$

$$u(M) = \sqrt{(8 \times 0,00057)^2 + (5 \times 0,000078)^2 + (4 \times 0,00021)^2 + (0,00058)^2}$$
$$u(M) = 0,0047 \text{ g.mol}^{-1}$$

3) $u(V_{eq})$?

$$\rightarrow \sqrt{u^2(\text{étalonnage}) + 2 * u^2(\text{résolution}) + u^2(\text{équivalence})}$$

$$\rightarrow \sqrt{u^2(\text{étalonnage}) + 2 * u^2(\text{résolution}) + u^2(\text{équivalence}) + u^2(\text{température})}$$

$$\rightarrow \sqrt{u^2(\text{étalonnage}) + u^2(\text{répétabilité}) + u^2(\text{équivalence}) + u^2(\text{température})}$$

$$\rightarrow \sqrt{u^2(\text{étalonnage}) + 2 * u^2(\text{résolution}) + 2 * u^2(\text{répétabilité}) + u^2(\text{température})}$$

$u(V_{\text{eq}})_{\text{théo}}$: décomposition

$$u(V_{\text{eq}}) = \sqrt{u^2(\text{étalonnage}) + 2 * u^2(\text{résolution}) + u^2(\text{répétabilité}) + u^2(\text{température})}$$

$u(\text{étalonnage})$: Sur nos burettes, le fabricant indique +/- 0.03 mL, distribution triangulaire

$$u(\text{étalonnage}) = \frac{0,03}{\sqrt{6}} = 0,012 \text{ mL}$$

$$u(\text{résolution}) = \frac{0,05}{2\sqrt{3}} = 0,014 \text{ mL}$$

$$u(\text{résolution}) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,029 \text{ mL}$$

$u(V_{\text{eq}})$: réflexion

$$u(V_{\text{eq}}) = \sqrt{u^2(\text{étalonnage}) + 2 * u^2(\text{résolution}) + u^2(\text{répétabilité}) + u^2(\text{température})}$$

$$\text{Une incertitude de température } u = \frac{2,1 \cdot 10^{-4} \times 16 \times 4}{\sqrt{3}}$$

$$u(\text{équivalence}) = \frac{V(\text{une goutte})}{\sqrt{3}},$$

u(V

$$L(p) = - \int_a^b p(x) \ln p(x) dx + \lambda \left[\int_a^b p(x) dx - 1 \right]$$

$$L(p + \delta p) = - \int_a^b (p + \delta p) \ln [p + \delta p] dx + \lambda \left[\int_a^b (p + \delta p) dx - 1 \right]$$

$$= - \int_a^b (p + \delta p) \ln \left[p \left(1 + \frac{\delta p}{p} \right) \right] dx + \lambda \left[\int_a^b (p + \delta p) dx - 1 \right]$$

$$= - \int_a^b (p + \delta p) \left[\ln p + \ln \left(1 + \frac{\delta p}{p} \right) \right] dx + \lambda \left[\int_a^b (p + \delta p) dx - 1 \right]$$

Au 1^{er} ordre, $\ln(1+x) \approx x$, soit :

$$L(p + \delta p) = - \int_a^b (p + \delta p) \left[\ln p + \frac{\delta p}{p} \right] dx + \lambda \left[\int_a^b (p + \delta p) dx - 1 \right]$$

$$= - \int_a^b p \ln p + \delta p + \delta p \ln p + \frac{\delta p^2}{p} dx + \lambda \left[\int_a^b (p + \delta p) dx - 1 \right]$$

$$= - \int_a^b p \ln p dx + \lambda \int_a^b p dx - \int_a^b (\delta p + \delta p \ln p + \frac{\delta p^2}{p}) dx + \lambda \left[\int_a^b \delta p dx - 1 \right]$$

u

$$= - \int_a^b p \ln p dx + \lambda \int_a^b [p - 1] dx - \int_a^b (\delta p + \delta p \ln p) dx + \lambda \int_a^b \delta p dx$$

$$= L(p) - \int_a^b (\delta p + \delta p \ln p - \lambda \delta p) dx$$

$$= L(p) - \int_a^b \delta p [1 + \ln p - \lambda] dx$$

Puisque nous cherchons la fonction p_0 telle que $L(p_0 + \delta p_0) \approx L(p_0)$, nécessairement ($\delta p \neq 0$)

$$1 + \ln p_0 - \lambda = 0$$

Il n'est pas nécessaire d'aller plus loin : La fonction qui maximise l'entropie de Shannon sous la contrainte $p_0(x) \in [a, b]$ est constante.

La suite est triviale : en posant $p_0(x) = c$, en utilisant la relation de normalisation

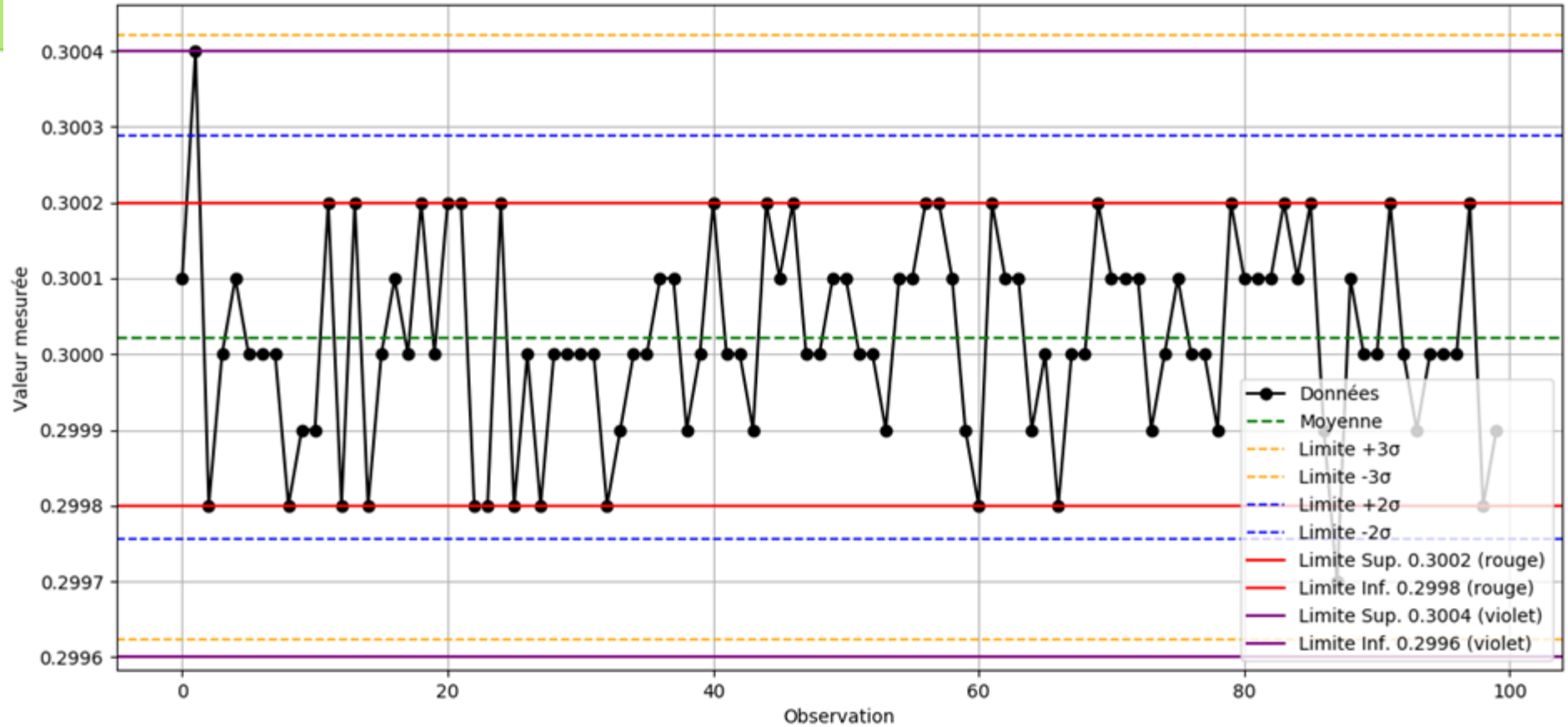
$$\int_a^b p(x) dx = \int_a^b c dx = c \int_a^b 1 dx = c(b-a) = 1, \text{ soit : } p_0(x) = \frac{1}{b-a}$$

u(V_{éq}) : réflexion

3. *Température* : L'incertitude due au manque de contrôle de la température est calculée de la même manière que dans l'exemple précédent, mais cette fois on prend une variation probable de température de $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (avec un niveau de confiance de 95 %). De même le fait de prendre comme coefficient de dilatation volumique de l'eau la valeur $2,1 \times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ conduit à une valeur d'incertitude égale à :

$$\frac{19 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 3}{1,96} = 0,006\text{ mL}$$

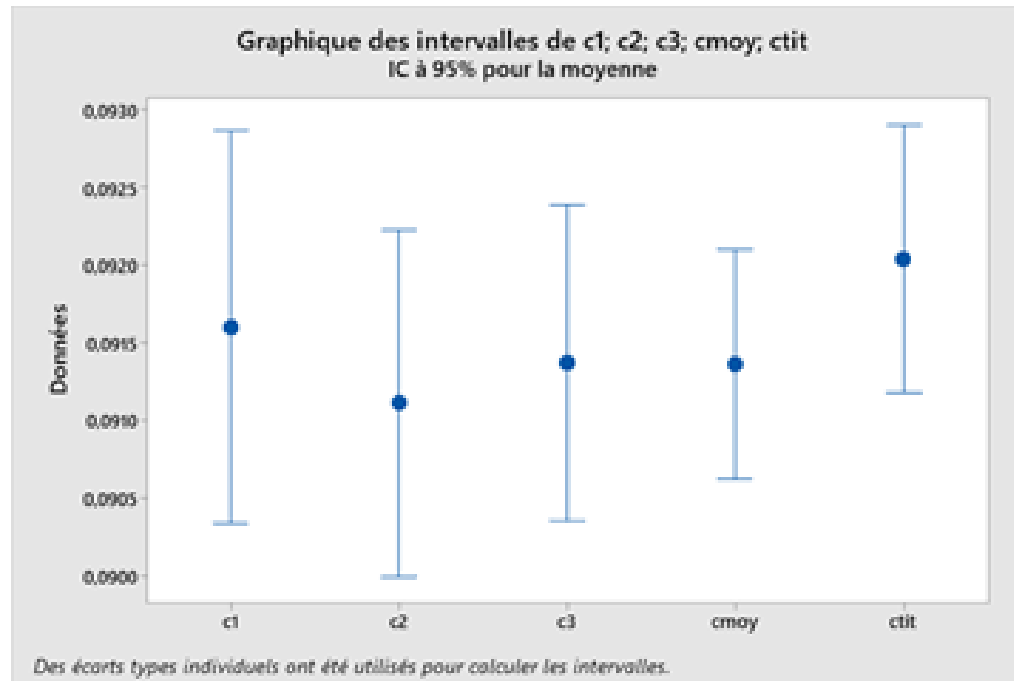
Carte de Contrôle avec Limites $\pm 2\sigma$, $\pm 3\sigma$, et Personnalisées



Résultats

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Nom	m1 (g)	V1 (mL)	m2	V2	m3	V3	m4	Véq	c1	c2	c3	cmoy	écarttype
Tilio	0,3001	15,75	0,2998	16	0,3001	16	0,3001	15,7404	0,093301	0,091751	0,091843	0,092298	0,00086939
Ambrine	0,3004	16,05	0,3	15,8	0,3	16,1	0,3	16,03	0,091648	0,092974	0,091242	0,091955	0,00090601
Camille	0,2998	15,8	0,2998	16	0,3	15,9	0,3	15,82	0,092912	0,091751	0,09239	0,092351	0,00058167
Sylvain	0,3	15,95	0,3	16	0,2999	16	0,2999	15,9262	0,0921	0,091812	0,091782	0,091898	0,00017567
Sarah	0,3001	15,9	0,3	16,15	0,3001	16	0,3002	16,075	0,09242	0,090959	0,091843	0,091741	0,0007358
Akoele	0,3	15,5	0,3	15,8	0,3001	15,85	0,3001	15,9215	0,094774	0,092974	0,092712	0,093487	0,00112239
Nolan	0,3	15,9	0,3	16	0,3002	16	0,3001	15,9776	0,09239	0,091812	0,091873	0,092025	0,00031719
Melina	0,3	15,65	0,2998	16,15	0,3002	16,75	0,3001	17,35	0,093866	0,090899	0,08776	0,090841	0,00305332
Solène	0,2998	15,58	0,2999	16,55	0,3001	16,56	0,3002	15,6682	0,094224	0,088731	0,088737	0,090564	0,00316974
Fayçal	0,2999	16,3	0,3	16,32	0,2999	16,29	0,3001	15,5372	0,090092	0,090012	0,090148	0,090084	6,824E-05
Christophe	0,2999	17,1	0,3	16,4	0,2998	16,95	0,3002	15,7537	0,085878	0,089573	0,086609	0,087353	0,00195692
Amina	0,3002	15,55	0,3001	15,45	0,3002	15,95	0,2999	16	0,094532	0,095112	0,092161	0,093935	0,00156336
Ewan	0,2998	16,8	0,3001	16,7	0,3001	16,35	0,2997	15,9293	0,087382	0,087993	0,089877	0,088417	0,00130038
Chloe	0,3002	16	0,2999	16,25	0,3001	15,1	0,3001	16,0413	0,091873	0,09037	0,097317	0,093187	0,00365509
Mathys	0,2998	16	0,3	16	0,2999	15,9	0,3	15,9145	0,091751	0,091812	0,092359	0,091974	0,00033467
Xavier	0,3	17,75	0,3002	17,6	0,3	15,25	0,3	15,46	0,08276	0,083521	0,096328	0,087536	0,00762289
Sarah B	0,3001	15,85	0,3	14,9	0,2998	16,25	0,3002	16,42	0,092712	0,09859	0,090339	0,093881	0,00424774
Axel	0,3	15,9	0,3	15,8	0,3	15,95	0,3	15,555	0,09239	0,092974	0,0921	0,092488	0,00044541
Cloe	0,3002	15,4	0,2999	15,9	0,3	15,75	0,2999	16,504	0,095453	0,092359	0,09327	0,093694	0,00159005
Rahiya	0,3	16,7	0,3002	16,3	0,3002	15,85	0,3	15,8	0,087964	0,090182	0,092743	0,090296	0,00239158
Anthony	0,3002	15,65	0,3001	16,5	0,3001	16,45	0,3	16,26	0,093928	0,08906	0,08933	0,090773	0,00273598
Hanine	0,3002	15,5	0,3002	16,5	0,3001	16,2	0,3	15,81	0,094837	0,089089	0,090709	0,091545	0,00296368
Idriss	0,2998	16,35	0,3	16,3	0,3001	15,95	0,3002	16	0,089787	0,090122	0,092131	0,09068	0,0012675
Rayan	0,2998	15,95	0,3	16,05	0,2999	16,9	0,2998	15,95	0,092039	0,091526	0,086894	0,090153	0,00283403
Sarah T	0,3002	16,5	0,3001	16	0,3	16	0,2999	15,81	0,089089	0,091843	0,091812	0,090915	0,00158094

[OH⁻] expérimental



$[\text{OH}^-]_{\text{exp}}$: résultats bruts

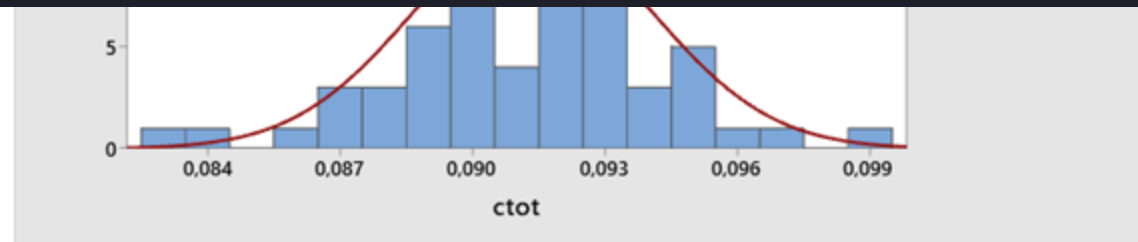


Test de normalité : Shapiro-Wilk

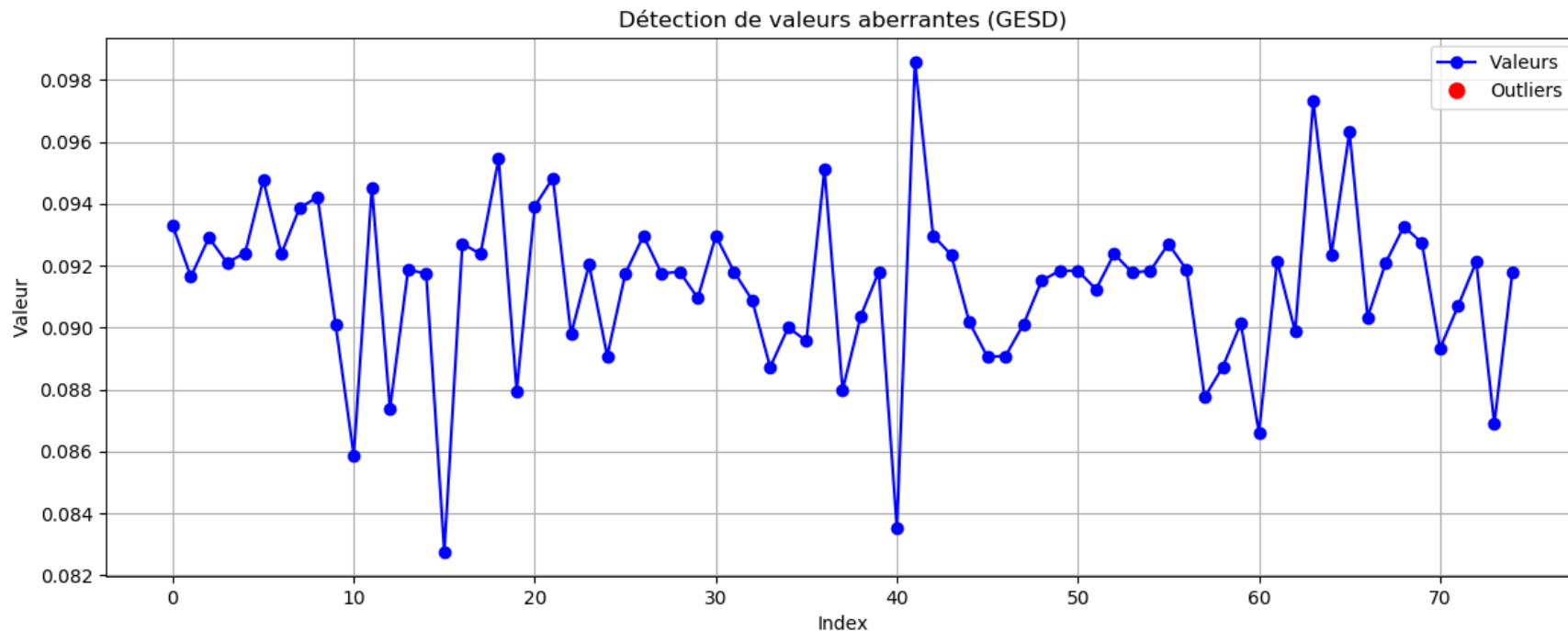
Statistique W = 0.9579

Valeur p = 0.0139

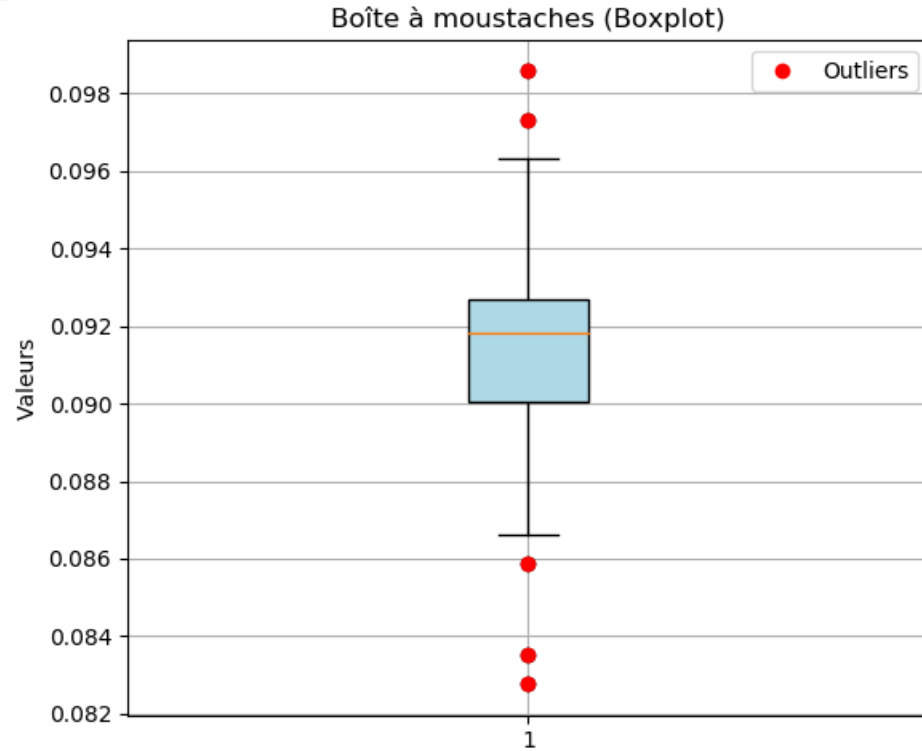
✗ Les données ne suivent pas une loi normale (on rejette H_0).



$[\text{OH}^-]_{\text{exp}}$: points aberrants (norme ISO 16294-4 : 2010)



$[\text{OH}^-]_{\text{exp}}$: points aberrants



$[\text{OH}^-]_{\text{exp}}$: points aberrants (norme ISO 13528)

$$Z_i = \frac{X_i - X_{\text{pt}}}{\sigma_{\text{pt}}}$$

où

X_{pt}	désigne la <u>valeur assignée</u> ;
σ_{pt}	désigne l' <u>écart-type pour l'évaluation de l'aptitude</u> .

9.4.2 - L'interprétation conventionnelle des scores z est la suivante (voir l'ISO/IEC 17043:2010, B.4.1.1):

- un résultat donnant $|z| \leq 2,0$ est considéré comme acceptable;
- un résultat donnant $2,0 < |z| < 3,0$ est considéré comme générant un signal d'avertissement;
- un résultat donnant $|z| \geq 3,0$ est considéré comme inacceptable (ou générant un signal d'action).

Il convient de conseiller aux participants de vérifier leurs méthodes de mesure après des signaux d'avertissement au cas où ceux-ci indiquent un problème naissant ou récurrent.

$[\text{OH}^-]_{\text{exp}}$: points aberrants (norme ISO 13528)

8.6.1 - Avec cette approche, l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude (σ_{pt}) est calculé à partir des résultats des participants pendant la même campagne du programme d'essais d'aptitude. Lorsque cette approche est utilisée, il est généralement plus pratique d'utiliser un score de performance tel que le score z.

Pour calculer σ_{pt} , il convient normalement d'utiliser une estimation robuste de l'écart-type des résultats consignés par tous les participants, calculée en utilisant une technique indiquée dans l'Annexe C. Dans les programmes d'essais d'aptitude qui utilisent δ_E et D ou $D\%$,



$[\text{OH}^-]_{\text{exp}}$: points aberrants (norme ISO 13528)

Nom	c1	z	c2	z	c3	z
Tilio	0,093301	0,7141	0,091751	0,143039	0,091843	0,176873
Ambrine	0,091648	0,105164	0,092974	0,593874	0,091242	-0,04455
Camille	0,092912	0,571032	0,091751	0,143039	0,09239	0,378388
Sylvain	0,0921	0,271658	0,091812	0,165595	0,091782	0,154317
Sarah	0,09242	0,389737	0,090959	-0,14865	0,091843	0,176873
Akoele	0,094774	1,257016	0,092974	0,593874	0,092712	0,497176
Nolan	0,09239	0,378388	0,091812	0,165595	0,091873	0,188151
Melina	0,093866	0,922267	0,090899	-0,171	0,08776	-1,32782
Solène	0,094224	1,054517	0,088731	-0,9697	0,088737	-0,96765
Fayçal	0,090092	-0,46819	0,090012	-0,49782	0,090148	-0,44781
Christophe	0,085878	-2,02142	0,089573	-0,65963	0,086609	-1,752
Amina	0,094532	1,167924	0,095112	1,381722	0,092161	0,294284
Ewan	0,087382	-1,46703	0,087993	-1,24179	0,089877	-0,54764
Chloe	0,091873	0,188151	0,09037	-0,36603	0,097317	2,194144
Mathys	0,091751	0,143039	0,091812	0,165595	0,092359	0,367039
Xavier	0,08276	-3,17016	0,083521	-2,88972	0,096328	1,829564
Sarah B	0,092712	0,497176	0,09859	2,66341	0,090339	-0,37714
Axel	0,09239	0,378388	0,092974	0,593874	0,0921	0,271658
Cloe	0,095453	1,507239	0,092359	0,367039	0,09327	0,702643
Rahiya	0,087964	-1,2526	0,090182	-0,43498	0,092743	0,50856
Anthony	0,093928	0,945327	0,08906	-0,84874	0,08933	-0,74899
Hanine	0,094837	1,280299	0,089089	-0,83781	0,090709	-0,24097
Idriss	0,089787	-0,58075	0,090122	-0,45712	0,092131	0,282971
Rayan	0,092039	0,249031	0,091526	0,060193	0,086894	-1,6469
Sarah T	0,089089	-0,83781	0,091843	0,176873	0,091812	0,165595

$[\text{OH}^-]_{\text{exp}}$: points aberrants (norme ISO 13528)

Variable	N	Moyenne	<u>EcTyp</u>	Médiane	Etendue	Asymétrie	Aplatissement
<u>C_{tot}</u>	75	0,091363	0,002714	0,091812	0,015830	-0,50	1,65
C _{totcor2}	73	0,091588	0,002374	0,091812	0,012713	0,13	0,76
C _{totcor3}	72	0,091491	0,002239	0,091812	0,011439	-0,15	0,34
C _{totcor4}	71	0,091409	0,002143	0,091812	0,010450	-0,36	0,15
C _{totcor5}	70	0,091488	0,002052	0,091812	0,009719	-0,24	0,03

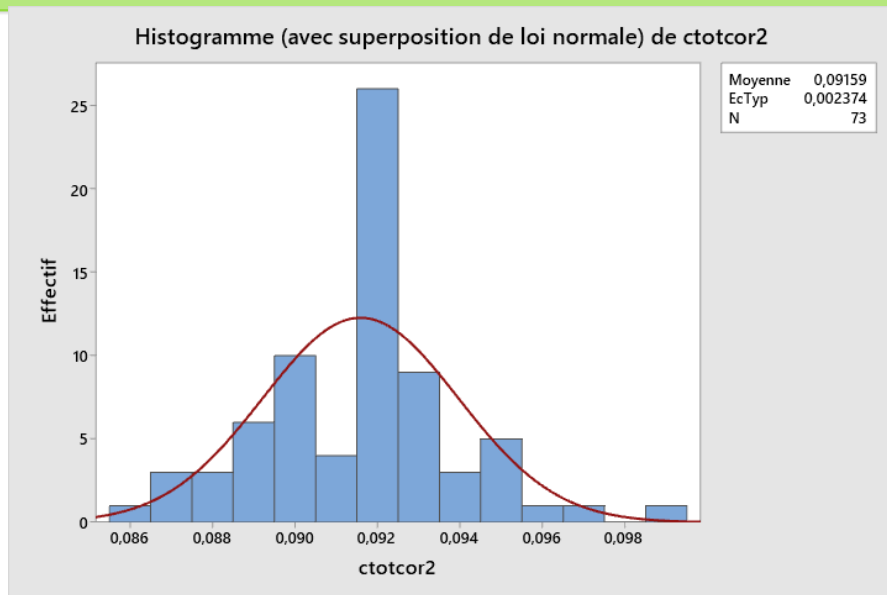
Tableau 3 : récapitulatif des résultats (Minitab)

$[\text{OH}^-]_{\text{exp}}$: points aberrants (norme ISO 13528)

Variable	N	Moyenne	<u>EcTyp</u>	Médiane	Etendue	Asymétrie	Aplatissement
<u>C_{tot}</u>	75	0,091363	0,002714	0,091812	0,015830	-0,50	1,65
C _{totcor2}	73	0,091588	0,002374	0,091812	0,012713	0,13	0,76
C _{totcor3}	72	0,091491	0,002239	0,091812	0,011439	-0,15	0,34
C _{totcor4}	71	0,091409	0,002143	0,091812	0,010450	-0,36	0,15
C _{totcor5}	70	0,091488	0,002052	0,091812	0,009719	-0,24	0,03

Tableau 2 : résumé synthétique des résultats (Minitab)

$[\text{OH}^-]_{\text{exp}}$: résultat après élagage



```
Shapiro-Wilk : W = 0.9753, p = 0.1613  
→ La distribution est probablement normale.  
>>>
```

$[\text{OH}^-]_{\text{exp}}$: résultat après élagage

$$[\text{OH}^-] = 0,09159 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$u([\text{OH}^-]) = 0,002374 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$u_A = \frac{0,002374}{\sqrt{73}} = 2,778.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{CV (moyenne)} = \frac{2,778.10^{-4}}{0,09159} = 0,30 \%$$

$[\text{OH}^-]_{\text{exp}}$: résultat

La valeur de la concentration est, à 95%, comprise dans :

$$\left[0,091588 - 2\frac{0,002374}{\sqrt{73}} ; 0,091588 + 2\frac{0,002374}{\sqrt{73}}\right]$$

$$\left[0,091588 - t_{n-1,97.5} \frac{0,002374}{\sqrt{73}} ; 0,091588 + t_{n-1,97.5} \frac{0,002374}{\sqrt{73}}\right] =$$

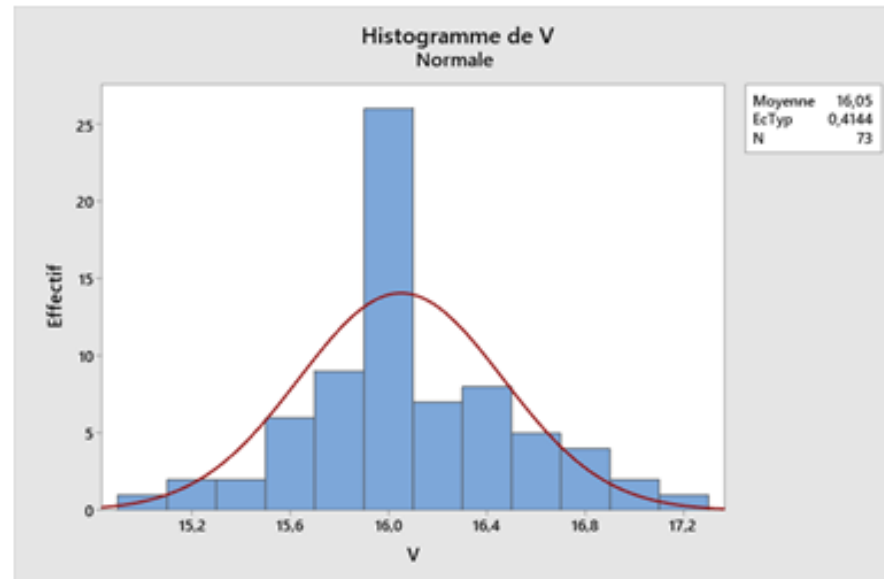
$$\left[0,091588 - t_{72,97.5} \frac{0,002374}{\sqrt{73}} ; 0,091588 + t_{72,97.5} \frac{0,002374}{\sqrt{73}}\right] =$$

$$\left[0,091588 - 1,99 \frac{0,002374}{\sqrt{73}} ; 0,091588 + 1,99 \frac{0,002374}{\sqrt{73}}\right] =$$

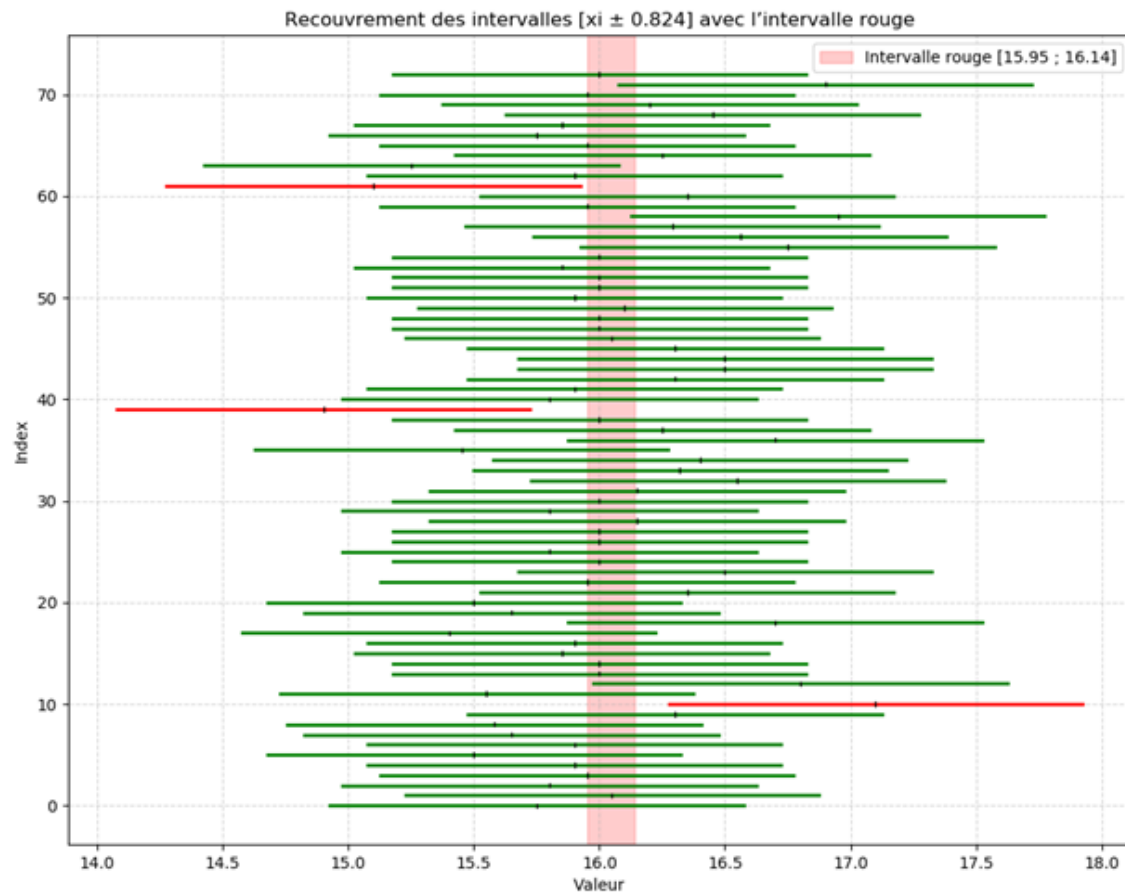
$$[0,09159 - 0,00056 ; 0,09159 + 0,00056] \text{ ou}$$

$$[0,09103 ; 0,09215] \text{ ou } 0,09159 \pm 0,00056 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Véq_{exp} : résultats



Véq_{exp} : résultats



Véq_{exp} : résultats

$$\overline{V_{eq}} = 16,051 \text{ mL}$$

Ecart type expérimental : 0,414 mL

$$u_A = 0,0484 \text{ mL}$$

$$\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}} = \frac{0,0484}{16,051} = 0,3\%$$

Comparaison avec Gum

$$\frac{u([\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]} = \frac{u(\text{V}_{\text{eq}})}{\text{V}_{\text{eq}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{m(\text{HPK})P}{M(\text{HPK})V_{\text{eq}}} \text{ devient } [\text{OH}^-] = \frac{\alpha}{V_{\text{eq}}}$$

$$\underline{u}([\text{OH}^-]) = [\text{OH}^-] \sqrt{\left(\frac{u(m(\text{HPK}))}{m(\text{HPK})}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right)^2}$$

Comparaison avec Gum

$$u([OH^-]) = 0,09588 \sqrt{\left(\frac{0,38}{300}\right)^2 + \left(\frac{0,00029}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,0047}{204,22}\right)^2 + \left(\frac{0,048}{16,051}\right)^2} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{En moyenne : } [OH^-] = 0,09158 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } u([OH^-]) = \frac{0,002374}{\sqrt{73}} = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Soit un CV = 0,30 %

la répétabilité sur la masse ne devrait pas être prise en compte dans $u(m)$, puisqu'elle se retrouve dans $u(V_{\text{eq}})$,

Comparaison avec Gum

$$u([OH^-]) = 0,09588 \sqrt{\left(\frac{0,38}{300}\right)^2 + \left(\frac{0,00029}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,0047}{204,22}\right)^2 + \left(\frac{0,048}{16,051}\right)^2} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{En moyenne : } [OH^-] = 0,09158 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } u([OH^-]) = \frac{0,002374}{\sqrt{73}} = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Soit un CV = 0,30 %

la répétabilité sur la masse ne devrait pas être prise en compte dans $u(m)$, puisqu'elle se retrouve dans $u(V_{\text{eq}})$,

Comparaison avec Gum

$$\frac{u([\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]} = \frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}$$

$$u(V_{\text{eq}}) = \sqrt{u^2(\text{étalonnage}) + 2 * u^2(\text{résolution}) + u^2(\text{répétabilité}) + u^2(\text{température})}$$

$$u(V_{\text{eq}}) = \sqrt{u^2(\text{étalonnage}) + u^2(\text{opérateur}) + u^2(\text{température})}$$

$$u(\text{étalonnage}) = \frac{0,03}{\sqrt{6}} = 0,012 \text{ mL} \quad u = \frac{2,1 \cdot 10^{-4} \times 16 \times 4}{\sqrt{3}} = 0,0039 \text{ mL}$$

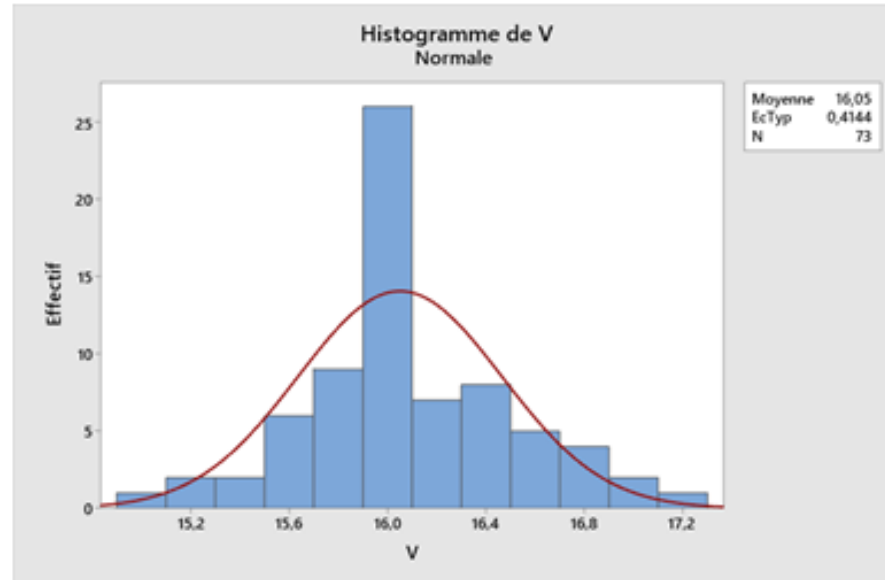
$$0,048 = \sqrt{0,012^2 + u^2(\text{opérateur}) + 0,0039^2}, \text{ soit } u(\text{opérateur}) = 0,0463 \text{ mL}.$$

Comparaison avec Gum

$\underline{u}([\text{OH}^-]) = 0,5\% [\text{OH}^-] = 4,79 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, ou encore $u(\text{V}_{\text{éq}}) = 0,5\% \text{ V}_{\text{éq}} = 0,08 \text{ mL}$.

$$\underline{u}(\text{opérateur}) = \sqrt{0,08^2 - 0,012^2 - 0,0039^2} = 0,079 \text{ mL}$$

Conclusion



Conclusion

On peut s'appuyer sur des données existantes, des données de validation de méthode, des données issues de contrôle qualité

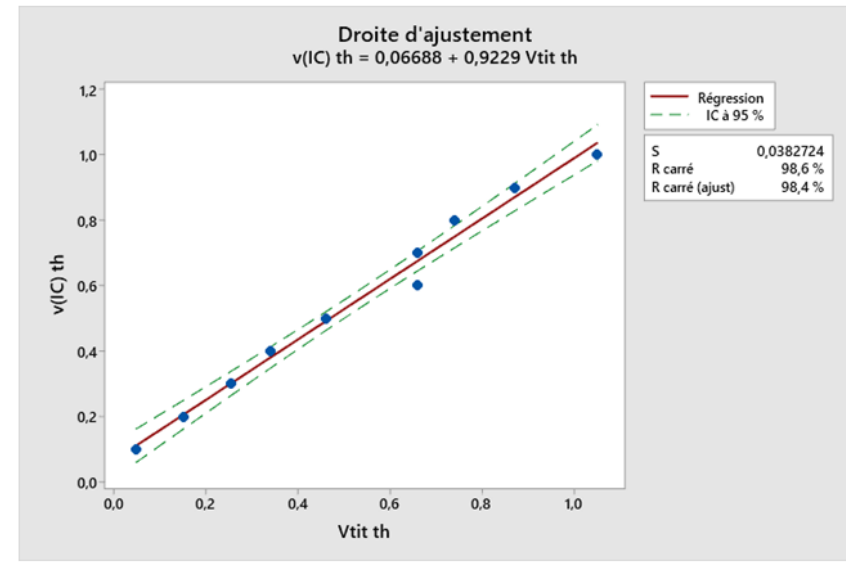
« Les différentes méthodes d'évaluation des incertitudes de mesure »

M. Priel, S.Amarouche, P.Fisicaro, Mesures hydrologiques et Incertitudes en Hydrométrie et Qualité de l'eau. Paris, 1 et 2 avril 2008.

En concluant ainsi, nous ne rompons pas avec la procédure normée fournie par le GUM, mais répondons à la norme NF EN ISO/IEC 17025 : 2017^[7] : *« Lorsque la méthode d'essai ne permet pas une évaluation rigoureuse de l'incertitude de mesure, il faut faire une estimation sur la base d'une connaissance scientifique des principes théoriques ou d'une expérience pratique de la performance de la méthode ».*

Au fait.... Le biais ?

$$0,05 = V_{IC} - \underline{V_{tit}}, \text{ ou encore } V_{IC} = 1 \times \underline{V_{tit}} + 0,05,$$



Au fait.... Le biais ?

