Chapitre 5 : Étalonnage et traitement des données analytiques

1. Modèle de calibration linéaire

1.1. Équation

$$Y = a.\ x + b$$

- **y** : réponse instrumentale (absorbance, signal…)
- **x** : concentration
- **a** : pente (sensibilité)
- **b** : ordonnée à l'origine (blanc / biais)

1.2. Condition de l'utilisation

- Réponse proportionnelle à la concentration
- Domaine de linéarité respecté
- Loi de Beer-Lambert valide (UV-Vis)

1.3. Avantages

- Simple
- Facile à interpréter
- Préféré en validation ICH

2. Modèle de calibration quadratique

2.1. Équation

$$Y = a.x^2 + b.x + c$$

□ **Exemple**

UV-Vis à forte concentration → déviation à la loi de Beer

2.2. Inconvénients

- Interprétation plus complexe
- Risque de **sur-ajustement**
- Pas recommandé pour LOD / LOQ

3. Modèle de calibration logarithmique

3.1. Équation

$$Y = a.\ln(x) + b$$

3.2. Condition de l'utilisation

- Réponse non linéaire dès faibles concentrations
- Large plage dynamique
- Méthodes électrochimiques, capteurs

3.3. Inconvénients

- Calcul inverse plus délicat
- Moins accepté réglementairemen

3.4. Comparaison rapide

Modèle	Équation	Usage principal
Linéaire	$Y = a.x + b$	Méthodes classiques
Quadratique	$Y = a.x^2 + b$	Forte concentration
Logarithmique	$Y = a.\ln(x) + b$	Capteurs / large gamme

4. Statistiques appliquées en chimie analytique

4.1. Moyenne ($\bar{x}$) ou (Ā)

Définition : La moyenne arithmétique est la valeur qui représente le centre des résultats expérimentaux.

- Pour n mesures $x_1, x_2, \ldots, x_n$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i$$

Exemple

Résultats ($mg \cdot L^{-1}$) : 49,2 49,4 49,3 49,5 49,1

Signification de la Moyenne

- Valeur centrale des mesures
- Estimation du résultat expérimental

4.2. L’écart-type (s)

Définition : L’**écart-type** mesure la **dispersion des résultats autour de la moyenne**.

 C’est **l’indicateur fondamental de la fidélité**.

Formule

- Pour n mesures $x_1, x_2, \ldots, x_n$

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

Exemple

Résultats ($mg \cdot L^{-1}$) : $49{,}2 \quad 49{,}4 \quad 49{,}3 \quad 49{,}5 \quad 49{,}1$

a) Moyenne

$$\bar{x} = \frac{49{,}2 + 49{,}4 + 49{,}3 + 49{,}5 + 49{,}1}{5} = 49{,}3$$

b) Tableau de calcul

x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
49,2	−0,1	0,01
49,4	+0,1	0,01
49,3	0,0	0,00
49,5	+0,2	0,04
49,1	−0,2	0,04

$$(x_i - \bar{x})^2 = 0{,}10$$

c) Écart-type

$$s = \sqrt{\frac{0{,}10}{5-1}} = \sqrt{0{,}025} = 0{,}158 \text{ mg}\backslash\text{cdotp}\text{L}^{-1}$$

4.2. 1. Interprétation

- **s faible** → résultats regroupés → bonne fidélité (bonne répétabilité)
- **s élevé** → forte dispersion → mauvaise fidélité

4.3. Coefficient de variation (CV)

Définition : Le coefficient de variation (CV), aussi appelé RSD, est un indicateur sans unité qui exprime la dispersion relative des résultats par rapport à la moyenne.

➢ C'est l'indicateur le plus utilisé pour la fidélité.

Formule

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

où :

- s = écart-type
- ($\bar{x}$) = moyenne

Exemple

- Données ($mg \cdot L^{-1}$) : 49,2 49,4 49,3 49,5 49,1

a) Moyenne

$$\bar{x} = 49{,}3\ \mathrm{mg}\backslash\mathrm{cdotpL}^{-1}$$

b) Écart-type

$$s = 0{,}158\ \mathrm{mg}\backslash\mathrm{cdotpL}^{-1}$$

---

c) Coefficient de variation

$$CV = \frac{0{,}158}{49{,}3} \times 100 = 0{,}32\%$$

4.3.1. Interprétation

- **CV faible** → bonne fidélité
- **CV élevé** → mauvaise fidélité

OU

- **CV < 2 %** → excellente fidélité
- **2–5 %** → acceptable
- **5 %** → problématique (selon méthode)

➢ En UV-Visible, un **CV ≤ 2 %** est généralement considéré comme acceptable.

4.4. Test de Grubbs (valeur aberrante)

Objectif

Détecter **UNE seule valeur aberrante** dans une série.

Formule

$$G_{calc} = \frac{|x_{suspect} - \bar{x}|}{s}$$

où :

- $X_{suspect}$ = valeur suspecte
- ($\bar{x}$) = moyenne de la série
- S = écart-type expérimental

4.4.1. Conditions d'application

✔Série **normale**

✔Nombre de mesures : n ≥ 3

✔Une seule valeur suspecte à la fois

4.4.2. Méthode de calcul (étapes examen)

1. Calculer la **moyenne** ($\bar{x}$)
2. Calculer l'**écart-type** s
3. Identifier la valeur **la plus éloignée**

4. Calculer G_{calc}
5. Comparer à G_{crit}

➢ La valeur de G_{crit} se trouve souvent dans les données fournies.

4.4.3. Décision

- Si $\mathbf{G_{calc} > G_{crit}}$ → **valeur aberrante**
- Si $\mathbf{G_{calc} \leq G_{crit}}$ → **valeur conservée**