

## **Estimation de l'incertitude de la mesure :** **Application à l'incertitude sur le calcul de la concentration d'EDTA lors de la détermination de la dureté d'une eau naturelle**

Pour cette démarche, nous nous appuyerons sur la norme NF T 90-003 qui décrit le TP en trois étapes :

- préparation d'une solution étalon de carbonate de calcium (pour étalonner l'EDTA),
- étalonnage de l'EDTA,
- dosage des ions magnésium et calcium dans une eau pour en déterminer sa dureté.

Des extraits de cette norme seront présentés pour la compréhension de la démarche.

Les valeurs sur l'incertitude de la verrerie données à titre d'exemples sont issues de TP réalisés avec des étudiants de licence.

Les résultats intermédiaires dans les tableaux sont fournis à titre indicatif pour faciliter la compréhension mais ils ne sont jamais exploités avec les arrondis présentés dans la pratique où seule la valeur finale de l'incertitude est explicitée avec arrondi en tenant compte des chiffres significatifs.

# 1 - Étalonnage de l'EDTA

D'après la norme :

## 4.2 EDTA, solution titrée, $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) \approx 0,01 \text{ mol/l}$ .

### 4.2.1 Préparation

Dissoudre 3,725 g de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau et diluer à 1 000 ml dans une fiole jaugée.

Conserver la solution d'EDTA dans une bouteille en polyéthylène et en vérifier la concentration de temps à autre.

### 4.2.2 Étalonnage

Étalonner avec la solution étalon de référence de calcium (4.3) selon le mode opératoire du chapitre 7.

Pour l'étalonnage, utiliser 20,0 ml de la solution étalon de référence de calcium (4.3) et diluer à 50 ml avec de l'eau.

### 4.2.3 Calcul de la concentration

La concentration de la solution d'EDTA,  $c$ , exprimée en moles par litre, est donnée par la formule :

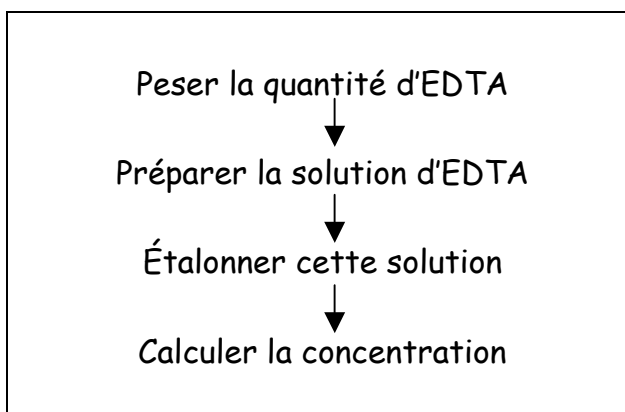
$$c = 0,01 \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

où :

$V_1$  est le volume, en millilitres, de la solution étalon de calcium (4.3).

$V_2$  est le volume, en millilitres, de la solution d'EDTA (4.2), utilisée pour l'étalonnage.

Ainsi, l'étalonnage se déroule en plusieurs étapes :



## 2 - Préparation de la solution étalon de référence de carbonate de calcium

D'après la norme :

### 4.3 Calcium, solution étalon de référence, $c(\text{CaCO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$ .

Sécher un échantillon de carbonate de calcium pur ( $\text{CaCO}_3$ ) pendant 2h à 150 °C.

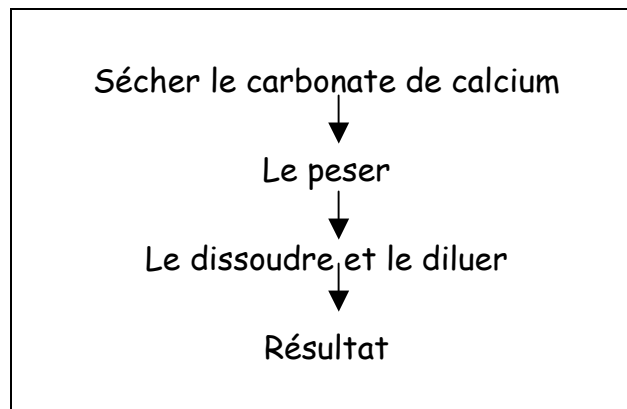
En introduire 1,001 g dans une fiole conique de 500 ml, et humidifier avec de l'eau. Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à 4 mol/l jusqu'à ce que tout le carbonate soit dissous. Éviter un excès d'acide.

Ajouter 200 ml d'eau et porter à ébullition quelques minutes afin d'éliminer le dioxyde de carbone. Refroidir et ajouter quelques gouttes de l'indicateur au rouge de méthyle. Ajouter une solution ammoniacale à 3 mol/l jusqu'à ce que la solution devienne orange.

Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au volume avec de l'eau distillée.

1 ml de la solution contient 0,400 8 mg (0,01 mmol) de calcium.

Ainsi, la préparation se déroule en plusieurs étapes :



# Détermination de l'incertitude associée à la concentration de la solution d'EDTA

## ÉTAPE 1 : Définition du mesurande

Le mesurande dans cet exemple est la concentration de la solution EDTA étalonnée avec la solution de référence étalon  $\text{CaCO}_3$ . Elle dépend :

- du volume prélevé de la solution étalon,
- de la concentration de la solution étalon,
- du volume lu à l'équivalence.

La concentration (en mol/L) est donnée par la relation  $C_{\text{EDTA}} = C_{\text{CaCO}_3} \times \frac{V_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{éq}}}$

$V_{\text{CaCO}_3}$  : volume (en mL) prélevé de la solution étalon,

$C_{\text{CaCO}_3}$  : concentration (en mol/L) de la solution étalon,

$V_{\text{éq}}$  : volume (en mL) lu à l'équivalence.

## ÉTAPE 2 : Identification et analyse des sources d'incertitude

L'objectif de cette étape est de dresser la liste de toutes les sources d'incertitude qui affectent le mesurande. Ici,

- le volume prélevé,
- le volume à l'équivalence lu sur la burette,
- la concentration de la solution de carbonate de calcium.

## ÉTAPE 3 : Quantification des composantes de l'incertitude

### 1 - Volume prélevé de la solution d'EDTA de 20,0 mL

Le volume de la solution contenue dans la pipette jaugée est soumis principalement à trois sources majeures d'incertitude :

- la température,
- l'incertitude donnée par le fabricant,
- la lecture du volume.

#### a - La température :

La température influence le volume, ainsi des températures de la fiole et de la solution différentes de celles à laquelle la fiole a été étalonnée constituent une source d'incertitude. On utilise la formule suivante :

$$a = 2,1 \times 10^{-4} \times \Delta T \times V$$

où  $2,1 \times 10^{-4}$  est le coefficient de dilatation de l'eau.

Dans le cadre du stage,  $\Delta T$  est majorée par la moitié de la variation entre la température maximale et la température minimale de la pièce dans laquelle s'effectuent les manipulations. Ces données sont lues sur le thermomètre digital présent dans la salle de TP.

**Exemple :**

Température min : 15,6 °C ; température maximale : 20,8 °C alors  $\Delta T = 2,6$  °C.

**Remarque :** Quand on ne dispose pas de thermomètre affichant les températures maximale et minimale, on prend  $\Delta T = 4$  °C en considérant que la température est comprise entre 16 °C et 24 °C.

(Norme FNOR : la température d'un laboratoire est de (20,0+/-4,0) °C.)

**b - L'incertitude donnée par le fabricant :**

Type verrerie	Écart maximum toléré (EMT)
A et AS	0,2 % du volume total
B	0,5 % du volume total

On considère un constructeur fiable : l'incertitude est égale à  $\frac{a}{\sqrt{6}}$  (distribution triangulaire) avec  $a = \text{EMT}$

**c - L'incertitude répétabilité-ajustage :**

L'incertitude type est le résultat d'expériences réalisées au préalable (cf TP étalonnage verrerie).

**Exemple : Étalonnage de la pipette AS 20 mL (étudiant licence 2011)**

Température min : 15,6°C ; Température maximale : 20,8°C

Essais	Masse de l'eau $m$ (g)	Température $T$ (°C)	Masse volumique de l'eau $\rho$ (g/L)	Volume verrerie $V$ (mL)
1	20,034	19	995,819 705	20,118
2	19,884	19	995,819 705	19,967
3	19,914	19	995,819 705	19,998
4	19,877	19	995,819 705	19,960
5	19,901	19	995,819 705	19,985

Volume moyen $\bar{V}$ (mL)	20,006
Écart-type corrigé de $V$ (mL)	0,065

## d - Bilan des incertitudes :

### Exemple (étudiant licence 2011) :

Pipette de 20 mL de classe AS

Volume 0,02 L

		distribution	demi-largeur $a$	Incertitude type $u(x)$	$u(x)^2$
$u$ température	$2,1 \times 10^{-4} \times \Delta T \times V$	rectangulaire	$2,1 \times 10^{-4} \times 2,6 \times 0,02$ $= 1,092 \times 10^{-5}$	$\frac{a}{\sqrt{3}}$ $\approx 6,304\ 66 \times 10^{-6}$	$3,974\ 88 \times 10^{-11}$
$u$ fabricant	EMT 0,2 % du volume total	triangulaire	$\frac{0,2}{100} \times 0,02$ $= 4 \times 10^{-5}$	$\frac{a}{\sqrt{6}}$ $\approx 1,632\ 99 \times 10^{-5}$	$2,666\ 67 \times 10^{-10}$
$u$ répétabilité-ajustage	Résultat d'étalonnage	normale		$6,5 \times 10^{-5}$	$4,225 \times 10^{-9}$
$u$ (prélèvement)				$\sqrt{u^2}$ $\approx 6,731\ 58 \times 10^{-5}$	somme $u^2$ $4,531\ 42 \times 10^{-9}$

L'incertitude sur le volume prélevé est  $6,7315\ 79 \times 10^{-5}$  L.

## 2 - Volume équivalent lu sur la burette :

Le volume lu sur la burette de classe A (25 mL) est soumis principalement à trois sources d'incertitude :

a - la température

b - l'incertitude donnée par le fabricant

c - l'incertitude de répétabilité-ajustage :

### Exemple d'étalonnage de la burette (étudiant licence 2011)

Volume moyen (L)	0,024 904 495
Écart-type corrigé (L)	0,000 156 842

## d - Bilan des incertitudes :

### Exemple (étudiant licence 2011) :

Burette de 25 mL

Volume lu à équivalence 0,0193 L

		distribution	$a$	$u(x)$	$u(x)^2$
$u$ température	$2,1 \times 10^{-4} \times \Delta T \times V$	rectangulaire	$2,1 \times 10^{-4} \times 2,6 \times 0,0193$ $= 1,053\ 78 \times 10^{-5}$	$\frac{a}{\sqrt{3}}$ $\approx 6,084 \times 10^{-6}$	$3,701\ 51 \times 10^{-11}$
$u$ fabricant	EMT 0,2 % du volume total	triangulaire	$\frac{0,2}{100} \times 0,025$ $= 5 \times 10^{-5}$	$\frac{a}{\sqrt{6}}$ $\approx 2,041\ 24 \times 10^{-5}$	$4,166\ 67 \times 10^{-10}$
$u$ répétabilité-ajustage	Résultat d'étalonnage	normale		$1,568\ 42 \times 10^{-4}$	$2,459\ 94 \times 10^{-8}$
$u$ (volume équivalent)				$\sqrt{u^2}$ $\approx 1,582\ 82 \times 10^{-4}$	somme $u^2$ $2,505\ 31 \times 10^{-8}$

L'incertitude sur le volume lu est  $1,58\ 282 \times 10^{-4}$  L.

### Remarque : Incertitude sur la lecture du point à l'équivalence lors de l'emploi d'IC

Avec un IC, on introduit une erreur lors de la détection visuelle lors du changement de couleur de l'IC. De plus, le changement intervient avec un excès de volume versé. Des études comparatives entre IC et ph-mètre ont montré que le volume en excès est proche de 0,05 mL avec une incertitude à la détection visuelle de 0,03 mL (cas de la phénolphthaléine que l'on peut étendre à d'autres IC). Donc on pourra introduire :

$$u(\text{détection visuelle}) = 0,03 \text{ mL.}$$

On est amené dans ce cas à ajouter une ligne au tableau précédent :

		distribution	a	formule	$u(x)$	$u(x)^2$
$u(\text{détection visuelle})$		normale			$3 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-10}$

### 3 - Concentration de la solution étalon $\text{CaCO}_3$

La concentration de la solution étalon est donnée par la relation  $C_{\text{CaCO}_3} = \frac{m \times P}{M \times V}$

$C_{\text{CaCO}_3}$ , exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ , dépend :

- de la pureté du produit  $P$ ,
- de la masse de l'étalon  $m$  en mg,
- du volume  $V$  de liquide de l'étalon en mL,
- de la masse molaire  $M$  du produit en  $\text{g.mol}^{-1}$ .

#### a-Masse $m$ :

On veut préparer 1 L de solution étalon de référence.

La masse utile de carbonate de calcium est déterminée par une pesée tarée donnant  $m = 1,001 \text{ g}$

Sur une masse, les incertitudes sont liées à :

- la température,
  - l'inclinaison de la balance,
  - l'électricité statique,
  - les vibrations,
  - les courants d'air,
  - la poussée aérostatische,
  - l'écart maximum toléré (EMT) donné par le fabricant,
  - l'incertitude de lecture.
- } Négligeables  
pour  
des pesages  
de  
routine

#### Remarques :

- La sensibilité d'une balance varie selon la température.
- L'inclinaison de la balance modifie le poids.
- Pour limiter l'effet des vibrations, on installe la balance sur une table stabilisée.
- Pour éviter les courants d'air, on utilise une chambre de protection.
- L'incertitude de lecture dépend de la résolution de la balance.

Ici, on ne considère que deux incertitudes : fabricant et lecture.

**- Incertitude liée au matériel (fabricant) :**

Cette incertitude dépend de l'EMT déterminé lors des vérifications d'où

$$u_{\text{fabricant}} = \frac{\text{EMT}}{\sqrt{6}}$$

Dans notre cas, EMT = 0,001 g.

(Les EMT sont de l'ordre de grandeur de l'échelon de vérification e.)

**- Incertitude de lecture :**

L'incertitude de lecture dépend de la résolution. Elle intervient deux fois : une fois pour la mise à zéro et une autre fois au moment de la pesée.

$$u_{\text{résolution}} = \frac{d}{\sqrt{3}}$$

$d$  : échelon, valeur d'une division d'échelle aussi nommé échelon réel.

Dans notre cas,  $d = 0,0001$  g.

**- Bilan des incertitudes :**

Exemple (étudiant licence 2011) :

Pesée de la masse de  $\text{CaCO}_3$   $m = 1,001$  g

		distribution	a	$u(x)$	$u(x)^2$
$u$ vérification	EMT	triangulaire	EMT = 0,001	$\frac{\text{EMT}}{\sqrt{6}} \approx 4,08248 \times 10^{-4}$	$1,66667 \times 10^{-7}$
$u$ lisibilité (masse)	$d$	rectangulaire	$d$ = 0,0001	$\frac{d}{\sqrt{3}} \approx 5,7735 \times 10^{-5}$	$3,33333 \times 10^{-9}$
$u$ lisibilité (tare)	$d$	rectangulaire	$d$ = 0,0001	$\frac{d}{\sqrt{3}} \approx 5,7735 \times 10^{-5}$	$3,33333 \times 10^{-9}$
$u(m)$				$\sqrt{u^2}$ $\approx 4,16333 \times 10^{-4}$	somme $u^2$ $= 1,73333 \times 10^{-7}$

L'incertitude sur la masse de l'étalon est  $4,16333 \times 10^{-4}$  g.

**b Pureté du produit  $P$  :**

La pureté du produit est noté dans le catalogue du fournisseur comme étant comprise entre 98,5% et 100,5%. Donc nous avons (99,5 +/- 1) %.  $P$  est par conséquent égale à 0,995 +/- 0,010.

(cf catalogue)

Comme nous n'avons pas d'autres informations sur la valeur de l'incertitude, on suppose

que la distribution est rectangulaire et ainsi  $u(P) = \frac{0,010}{\sqrt{3}} = 5,77350 \times 10^{-3}$ .

**c-Volume  $V$  :**

Le volume de la solution contenue dans la fiole jaugée de 1 L classe A est soumis principalement à trois sources majeures d'incertitude :

- l'incertitude donnée par le fabricant
- la variation du remplissage de la fiole jusqu'au trait de jauge

Exemple d'étalonnage de la fiole jaugée (étudiant licence 2011)

Volume moyen (mL)	998,712 967 8
Écart-type corrigé (mL)	0,041 142 533



- les températures de la fiole et de la solution sont différentes de celle à laquelle la fiole a été étalonnée.

### Bilan des incertitudes

#### Exemple (étudiant licence 2011) :

Volume 1 L

		distribution	a	u(x)	u(x) <sup>2</sup>
u température	$2,1 \times 10^{-4} \times \Delta T \times V$	rectangulaire	$2,1 \times 10^{-4} \times 2,6 \times 1$ $= 5,46 \times 10^{-4}$	$\frac{a}{\sqrt{3}}$ $\approx 3,152\ 33 \times 10^{-4}$	$9,937\ 2 \times 10^{-8}$
u fabricant	EMT 0,2 % du volume total	triangulaire	$\frac{0,2}{100} \times 1$ $= 2 \times 10^{-3}$	$\frac{a}{\sqrt{6}}$ $\approx 8,164\ 97 \times 10^{-4}$	$6,666\ 67 \times 10^{-7}$
u répétabilité-ajustage	Résultat d'étalonnage			$4,114\ 25 \times 10^{-2}$	$1,692\ 71 \times 10^{-3}$
<b>u(V)</b>				$\sqrt{u^2}$ $\approx 4,115\ 18 \times 10^{-2}$	<b>somme u<sup>2</sup></b> $= 1,693\ 47 \times 10^{-3}$

L'incertitude sur le volume de liquide étalon est 0,041 151 842 L

### d-Masse molaire M :

L'incertitude de la masse molaire du composé est déterminée en considérant l'incertitude sur le poids atomique des éléments qui le constituent.

Pour chaque élément, on trouve l'incertitude type en considérant que l'incertitude indiquée par IUPAC constitue les limites d'une distribution rectangulaire. Ne pas oublier de multiplier l'incertitude type par le nombre d'atomes.

### Bilan des incertitudes

#### Exemple (étudiant licence 2011) :

Masse molaire

	poids atomique	distribution	a	u(x)	u(x) <sup>2</sup>
Ca	40,078	rectangulaire	0,004	$\frac{a}{\sqrt{3}} \approx 2,309\ 40 \times 10^{-3}$	$5,333\ 33 \times 10^{-6}$
C	12,0107	rectangulaire	0,0008	$\frac{a}{\sqrt{3}} \approx 4,618\ 80 \times 10^{-4}$	$2,133\ 33 \times 10^{-7}$
O	15,9994	rectangulaire	0,0003	$\frac{a}{\sqrt{3}} \approx 1,732\ 05 \times 10^{-4}$	
O <sub>3</sub>	47,9982			$3 \frac{a}{\sqrt{3}} \approx 5,196\ 15 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-7}$
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>100,0869</b>			$\sqrt{u^2}$ $\approx 2,411\ 78 \times 10^{-3}$	<b>somme u<sup>2</sup></b> $= 5,816\ 67 \times 10^{-6}$

L'incertitude sur la masse molaire du carbonate de calcium est de  $2,411\ 777 \times 10^{-3} \text{ g.mol}^{-1}$ .

## e - Incertitude composée sur la concentration du carbonate de calcium

$$\text{On a } C_{\text{CaCO}_3} = \frac{m \times P}{M \times V}$$

On applique la loi de propagation des incertitudes à savoir :

$$\frac{u(C_{\text{CaCO}_3})}{C_{\text{CaCO}_3}} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

Tableau récapitulatif des valeurs et incertitudes pour la concentration en  $\text{CaCO}_3$  :

x	description	valeur	$u(x)$	$\frac{u(x)}{x}$	$\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$
<b>m (g)</b>	masse pesée	0,1001	$4,163\ 33 \times 10^{-4}$	$4,159\ 17 \times 10^{-3}$	$1,729\ 87 \times 10^{-7}$
<b>P</b>	pureté	0,995	$5,773\ 50 \times 10^{-3}$	$5,802\ 515 \times 10^{-3}$	$3,366\ 92 \times 10^{-5}$
<b>V (L)</b>	volume de solution	1	$4,115\ 18 \times 10^{-2}$	$4,115\ 184 \times 10^{-2}$	$1,693\ 47 \times 10^{-3}$
<b>M (g/mol)</b>	masse molaire	100,0869	$2,411\ 78 \times 10^{-3}$	$2,409\ 68 \times 10^{-5}$	$5,806\ 57 \times 10^{-10}$
<b>C (mol/L)</b>	concentration en $\text{CaCO}_3$	$C_{\text{CaCO}_3} = \frac{m \times P}{M \times V}$ $\approx 9,951\ 302 \times 10^{-3}$	$u(C_{\text{CaCO}_3})$ $\approx 4,135\ 86 \times 10^{-4}$	$\frac{u(C_{\text{CaCO}_3})}{C_{\text{CaCO}_3}}$ $\approx 4,156\ 10 \times 10^{-2}$	somme $\left(\left(\frac{u(C_{\text{CaCO}_3})}{C_{\text{CaCO}_3}}\right)^2\right)$ $= 1,727\ 32 \times 10^{-3}$

L'incertitude sur la concentration en  $\text{CaCO}_3$  est  $4,135\ 86 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

## ÉTAPE 4 : Calcul de la concentration d'EDTA

$$\text{On a } C_{\text{EDTA}} = C_{\text{CaCO}_3} \times \frac{V_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{éq}}}$$

On applique la loi de propagation des incertitudes à savoir :

$$\frac{u(C_{\text{EDTA}})}{C_{\text{EDTA}}} = \sqrt{\left(\frac{u(V_{\text{CaCO}_3})}{V_{\text{CaCO}_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{\text{CaCO}_3})}{C_{\text{CaCO}_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

Tableau récapitulatif des valeurs et incertitudes pour la concentration EDTA :

x	description	valeur x	$u(x)$	$\frac{u(x)}{x}$	$\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2$
$C_{\text{CaCO}_3}$	concentration sol étalon	0,009 951 302	$4,135\ 86 \times 10^{-4}$	$4,156\ 10 \times 10^{-2}$	$1,727\ 32 \times 10^{-5}$
$V_{\text{éq}} \text{ (L)}$	volume versé d'EDTA	0,019 3	$1,582\ 82 \times 10^{-4}$	$8,201\ 12 \times 10^{-3}$	$6,725\ 84 \times 10^{-5}$
$V_{\text{CaCO}_3} \text{ (L)}$	volume prélevé de $\text{CaCO}_3$	0,02	$6,731\ 58 \times 10^{-5}$	$3,365\ 79 \times 10^{-3}$	$1,132\ 85 \times 10^{-5}$
<b><math>C_{\text{EDTA}} \text{ (mol/L)}</math></b>	concentration EDTA	$C_{\text{EDTA}}$ $\approx 0,010\ 3122\ 3$	$4,382\ 28 \times 10^{-4}$	$\frac{u(C_{\text{EDTA}})}{C_{\text{EDTA}}}$ $\approx 4,249\ 59 \times 10^{-2}$	somme $\left(\left(\frac{u(C_{\text{EDTA}})}{C_{\text{EDTA}}}\right)^2\right)$ $= 1,805\ 90 \times 10^{-3}$

L'incertitude élargie pour la concentration d'une solution d'EDTA à 0,010 3 mol/L est égale à 0,000 8 mol/L.

$$C_{\text{EDTA}} = (0,010\ 3 \pm 0,000\ 8) \text{ mol/L } (k = 2)$$

## Dosage dureté totale et calcique

Verrerie	V en mL	Ca <sup>2+</sup> mg/L EVIAN	V en mL	Mg <sup>2+</sup> mg/L EVIAN	V en mL pour la dureté totale
Gpe 1	20-19.9- 19.9	80	9.4-8.5-8.6	26	15.6-15.5-15.5
	21-20- 19.6		8.7-8.5-8.7		15.8-15.6
	21-19.5		9.1-9.5		15.3-15.5
Gpe 2	20-19.9- 19.9		8.5-8.7-8.5		16.4-16.2-16.1
	19,4- 19,3-19,2		9,4-9,6-9,5		15,6-15,7
	21		10,9-11		15,5-15,6
Gpe 3	20-19.9		8.50-8.45		16-15.9
	20,5-20,4		10,3- 10,4-10,4		15,9-15,9-15,9
	20,5-20,6-20,5		10,0-9.8- 9.7		16,1-15,9