

PARAMÈTRES STATISTIQUES DE BASE

22

En analyse chimique comme dans beaucoup d'autres sciences, les méthodes statistiques sont incontournables. Le tracé de chaque droite d'étalonnage en constitue une application de tous les jours, de même qu'un résultat d'analyse n'a de valeur que s'il est assorti d'une estimation de l'erreur possible. Dès qu'une mesure est répétée, une exploitation statistique s'impose, mais les lois d'échantillonnage et les tests d'hypothèses doivent être maîtrisés pour éviter toute conclusion sans valeur, ou bien permettre la mise en place de l'assurance qualité. Les erreurs systématiques (personnelles, instrumentales...) ou les erreurs grossières qui conduisent heureusement à des résultats hors limite ne rentrent pas dans ce domaine. Seules les erreurs indéterminées sont prises en considération avec les tests les plus courants rencontrés en chimie.

22.1 VALEUR CENTRALE, JUSTESSE ET FIDÉLITÉ D'UN ENSEMBLE DE MESURES

Quand on répète une mesure faite sur un même échantillon (au sens chimique du terme), on obtient, d'autant plus fréquemment que ces mesures se veulent précises, des valeurs individuelles légèrement différentes. Dans ce cas on estime que pour calculer le résultat final il est préférable de se baser sur la moyenne arithmétique de ces n mesures, désignée par la *valeur centrale* \bar{x} , ou *moyenne*, plutôt que sur une des mesures individuelles prise au hasard :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (22.1)$$

Une alternative à la moyenne ou valeur centrale, plus rarement utilisée en analyse chimique, consiste à prendre la médiane : après avoir classé les valeurs expérimentales par ordre croissant, on extrait celle qui est située au milieu de la série, sauf si le nombre de valeurs est pair auquel cas on prend la moyenne des deux valeurs situées au centre. La médiane a l'avantage de ne donner aucun poids particulier à une valeur aberrante. Par exemple si les valeurs sont 12,01 ; 12,03 ; 12,05 ; 12,68, la moyenne arithmétique est 12,19 et la médiane 12,04, une valeur certainement meilleure que la moyenne arithmétique, car elle ne tient pas compte de la dernière valeur qui apparaît anormale dans l'exemple choisi (dispersion de 0,67). La médiane fait partie d'un autre type de statistiques (méthodes non-paramétriques, § 22.8).

La valeur centrale, de même que les mesures sont des variables aléatoires, puisque impossibles à connaître par avance.

Cependant ce n'est pas parce qu'en répétant une mesure un grand nombre de fois, on trouve des valeurs peu différentes entre elles, que la valeur centrale est proche de la valeur exacte, désignée par la *valeur vraie* x_0 , (que l'on ne connaît pas) par suite de l'existence possible d'erreurs systématiques.

On considère que chaque mesure x représente la somme de la valeur vraie x_0 et d'une *erreur expérimentale absolue* ε . L'erreur absolue ε_i sur la mesure i est donc exprimée par :

$$\varepsilon_i = x_i - x_0 \quad (22.2)$$

Si n devient très grand (cas d'une population statistique), la valeur centrale \bar{x} devient la *moyenne vraie*, m , qui se confondra avec la valeur vraie x_0 en l'absence d'erreurs systématiques et à condition que les mesures suivent la loi dite Normale, encore appelée distribution de Gauss (fig. 22.2).

Si la valeur vraie x_0 est connue (analyse effectuée, par exemple, sur un étalon de composition parfaitement définie), on caractérise la *justesse* (ou *exactitude*) du résultat ou de la méthode utilisée par l'*erreur totale* ε calculée comme suit à partir de la moyenne vraie (cf. tableau 22.1).

$$\varepsilon = m - x_0 \quad (22.3)$$

L'*erreur relative* E_R sur une mesure (ou sur la valeur centrale) correspond au quotient de la valeur absolue de l'écart correspondant $|\varepsilon_i|$ (ou $|\varepsilon|$), par la valeur vraie. E_R peut s'exprimer en % ou en ppm.

$$E_R = \frac{|x - x_0|}{x_0} \quad (x \text{ pour } x_i \text{ ou } \bar{x}) \quad (22.4)$$

Si on ne connaît pas x_0 , ce qui est en général le cas en analyse chimique, on calcule l'*erreur expérimentale* de la mesure i , soit e_i , en remplaçant dans 22.2, x_0 par la moyenne \bar{x} :

$$e_i = x_i - \bar{x} \quad (22.5)$$

e_i représente l'écart algébrique entre la moyenne et la i^e mesure. L'erreur expérimentale moyenne \bar{d} , ou moyenne des écarts, calculée sur les n mesures, permet d'apprécier la *fidélité* :

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (22.6)$$

Dans cette dernière relation on fait intervenir les valeurs absolues des erreurs expérimentales, sinon \bar{d} tendrait rapidement vers 0 avec n .

22.2 VARIANCE ET ÉCART-TYPE

La moyenne des écarts a cependant pour inconvénient qu'elle n'est pas interprétable statistiquement, car les grandes et petites déviations individuelles, qui ne sont pas également probables, ont le même poids. Aussi choisit-on plutôt de sommer les carrés des différences. On aboutit ainsi à la définition la plus employée de la *précision* (reproductibilité) en statistique, repérée par la *variance* s^2 , dont l'estimation vaut,

pour n mesures :

$$s^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (22.7)$$

La racine carrée de la variance est l'*écart-type* (aussi appelé *écart quadratique* ou *déviatoin standard* par transcription littérale du terme anglo-saxon qui lui correspond, mais qu'il faut éviter). Il est désigné par s lorsqu'on est en présence d'un petit nombre n de mesures et par σ lorsqu'il s'agit d'une population statistique de valeurs. L'écart-type s , « indicateur de dispersion », est donc exprimé avec les unités de x .

Les calculatrices et les tableurs disposent des fonctions correspondantes (pour un nombre « infini » de mesures, s est noté σ , et n remplace $n - 1$).

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (22.8)$$

Tableau 22.1 Exemple de résultats d'une analyse regroupant les différents paramètres des § 22.1 et 22.2 (la valeur vraie est $x_0 = 20$)

chimiste	1	2	3	4
mesure 1	20,16	19,76	20,38	20,08
mesure 2	20,22	20,28	19,58	19,96
mesure 3	20,18	20,04	19,38	20,04
mesure 4	20,2	19,6	20,1	19,94
mesure 5	20,24	20,42	19,56	20,08
<i>moyenne arithm.</i>	20,2	20,02	19,8	20,02
<i>médiane</i>	20,20	20,04	19,58	20,04
<i>justesse ε</i>	0,2	0,02	0,2	0,02
<i>erreur relative E_R</i> (expression 22.4)	0,01 ou 1 % ou 10^4 ppm	1×10^{-3} ou 0,1 % ou 1 000 ppm	0,01 ou 1 % ou 10^4 ppm	* 1×10^{-3} ou 0,1 % ou 1 000 ppm
<i>variance (s^2)</i>	$7,84 \times 10^{-4}$	0,1183	0,1772 *	$3,6 \times 10^{-5}$
<i>écart-type (s)</i>	0,028	0,344	0,421	0,006
commentaires sur le résultat	<i>précis</i> <i>non juste</i>	<i>imprécis</i> <i>juste</i>	<i>imprécis</i> <i>non juste</i>	<i>précis</i> <i>juste</i>

Pour comparer des résultats ou exprimer l'incertitude d'une méthode on présente assez souvent s de manière relative. Ainsi on calcule l'*écart-type relatif* (ou *RSD* pour *relative standard déviatoin*), encore appelé *coefficient de variation (CV)* exprimé le plus souvent en % :

$$CV = 100 \times \frac{s}{\bar{x}} \quad (22.9)$$

Quand un résultat d'analyse découle d'un calcul dans lequel interviennent plusieurs valeurs expérimentales, chacune ayant son propre écart-type, il y a propagation des erreurs. La précision du résultat est calculée à l'aide d'équations simples que l'on trouvera dans tous les ouvrages généraux sur les statistiques.

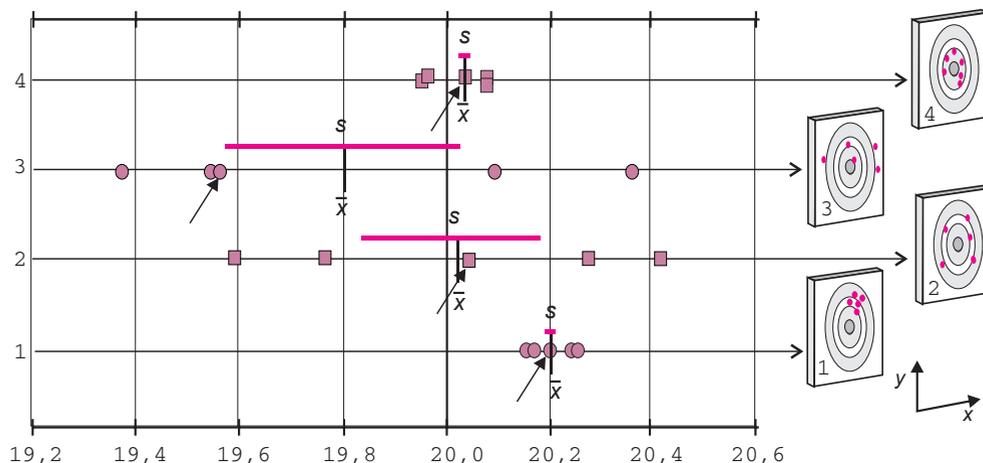


Figure 22.1

Illustration graphique des résultats du tableau 22.1.

Pour illustrer *justesse* et *précision* ont été reportés sur le graphe les écarts-types calculés d'après la formule 22.8. On remarquera les différences entre les moyennes arithmétiques pointées sur le graphe par un petit trait vertical et les valeurs médianes correspondantes qui sont fléchées. Pour les résultats des chimistes 3 et 4, la différence est assez importante. Le chimiste 1 a commis très probablement une erreur systématique. À droite, illustration classique de la précision et de la justesse à l'aide d'une cible. Cette image est moins simple qu'il n'y paraît car il règne une incertitude en x et en y .

22.3 ERREURS ALÉATOIRES OU « INDÉTERMINÉES »

En l'absence d'erreurs systématiques, on a affaire aux erreurs accidentelles « dues au hasard » qui ne peuvent être contrôlées car indéterminées. Le sens et l'amplitude de ce type d'erreurs varient de manière non reproductible d'une mesure à l'autre. L'analyse mathématique de la *courbe d'erreur* conduit à la conclusion que la moyenne arithmétique \bar{x} des valeurs individuelles est la meilleure estimation de la moyenne vraie m (fig. 22.2). La symétrie de cette courbe et son aspect montrent que :

- il y a un nombre égal d'erreurs positives et négatives par rapport à la valeur centrale ;
- les petites erreurs sont plus nombreuses que les grandes erreurs ;
- la valeur la plus souvent rencontrée est la *valeur centrale* m (sans erreur).

La loi de distribution Normale (courbe de distribution de Gauss) est le modèle mathématique qui représente le mieux la répartition des erreurs dues au hasard

22.3 Erreurs aléatoires ou « indéterminées »

(équation 22.10) :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (22.10)$$

Afin de rendre cette expression universelle, on prend pour origine des x la moyenne vraie m de la population et pour unité de mesure son écart-type σ (fig. 22.2).

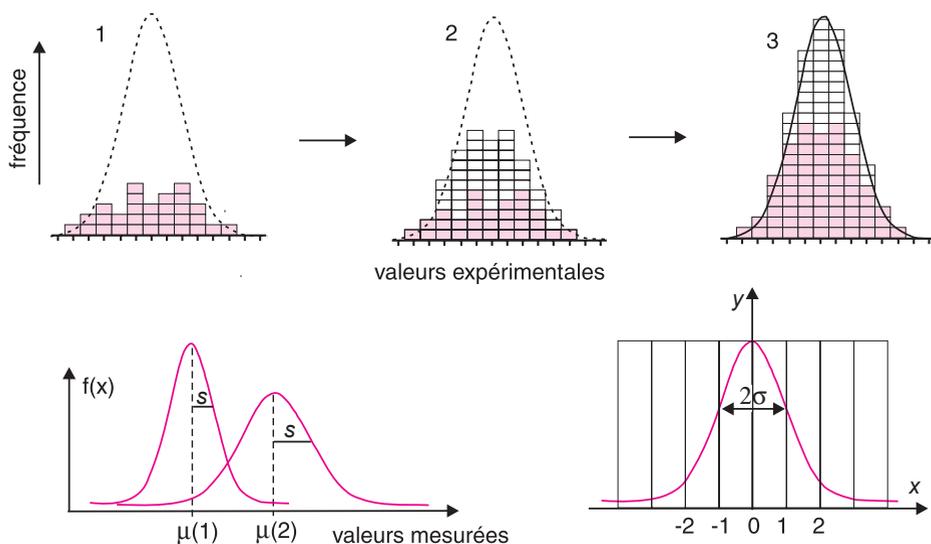


Figure 22.2

Courbes de Gauss.

Quand le nombre de mesures devient grand, et si l'intervalle de classe est étroit, le contour de cet empilement (mesure / fréquence) épouse la forme d'une courbe de Gauss (loi de distribution Normale). En bas, deux séries de résultats centrés sur deux moyennes différentes. Si le nombre de mesures est petit on ne peut pas deviner la moyenne (ou la valeur) vraie. À droite, forme réduite de la courbe de Gauss.

Avec $X = \frac{x - m}{\sigma}$ la relation 22.10 devient

$$f(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{x^2}{2} \right] \quad (22.11)$$

Si le nombre de mesures n'est pas très grand, il est important de connaître leur distribution. La courbe obtenue informe sur la fiabilité Re des résultats (du terme anglais **reliability**). La fiabilité d'une moyenne en tant que moyen d'estimation de la valeur vraie croît comme la racine carrée du nombre n de mesures.

$$Re = K\sqrt{n} \quad (22.12)$$

C'est pourquoi, si on passe de n_1 mesures à un nombre supérieur n_2 , on améliore la fiabilité Re d'un facteur k tel que :

$$k = \sqrt{\frac{n_2}{n_1}} \quad (22.13)$$

La fonction de répartition est l'intégrale de la fonction $f(X)$. Cette courbe est telle que 95,4 % de l'aire est comprise dans un intervalle de $\pm 2\sigma$ autour de la valeur centrale. On dit encore que les chances sont de 95,4 % pour que l'erreur d'une mesure donnée soit comprise dans un intervalle de $\pm 2\sigma$. Une valeur élevée de l'écart-type σ signifie une courbe d'erreur évasée. Si le nombre de valeurs est modeste (quelques unités), on doit prendre s (fig. 22.2). Plus n est grand, meilleure est la correspondance.

Ainsi s et \bar{x} sont des estimations de σ et de la moyenne vraie m qui se rapportent à la population totale.

En pratique, on ne connaît ni la moyenne vraie m ni l'écart-type σ puisqu'on ne dispose que d'un nombre limité n de valeurs. On doit se contenter de calculer s . D'autre part, quand on dispose de beaucoup de mesures répétitives concernant un échantillon, on utilise le test χ^2 pour savoir si la distribution des fréquences (c'est-à-dire du nombre de fois où on a une valeur donnée) diffère de manière significative de celle d'une population qui suit la loi Normale. Ce test de normalité est cependant long à calculer sans logiciel.

22.4 INTERVALLE DE CONFIANCE DE LA MOYENNE

Quand le nombre n de mesures est petit, (n compris entre 4 et 15 par exemple), et qu'il n'y a pas d'erreur systématique, la moyenne vraie m peut être assez différente de la valeur centrale \bar{x} . On est donc réduit à faire son estimation en calculant un intervalle de confiance à l'intérieur duquel on se donne une probabilité que l'on s'impose (par exemple 95 %), que la valeur vraie s'y trouve. Cette opération entraîne un risque d'erreur.

L'*intervalle de confiance* à prendre autour de \bar{x} , afin qu'il englobe la moyenne vraie m (ou x_0 en l'absence de toute erreur systématique) est donné par la formule suivante :

$$\bar{x} - \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \leq m \leq \bar{x} + \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (22.14)$$

t , paramètre de Student, est un facteur statistique qui dépend de n et du niveau de confiance choisi. Ses valeurs sont rassemblées dans le tableau 22.2. Plus n est grand, plus cet intervalle diminue. s est l'écart-type de la série de mesures.

Ce test de la variable *t de Student* permet également d'ajuster le nombre de mesures à effectuer pour atteindre un résultat avec un niveau de confiance choisi par avance.

Si on connaît, outre la moyenne \bar{x} , la valeur vraie x_0 (ou la moyenne vraie m), l'expression 22.14 permettra inversement de calculer la valeur de t , selon le niveau de confiance choisi (expression 22.15 si $n < 20$, ou 22.16). Une valeur de t supérieure à celle de la table, lue à la ligne correspondant à la valeur de n , sera due à une erreur systématique.

$$|t| = \frac{|\bar{x} - m|}{s} \sqrt{n} \quad (22.15) \quad \text{ou} \quad |t| = \frac{|\bar{x} - x_0|}{\sigma} \sqrt{n} \quad (22.16)$$

22.5 Comparaison de résultats — Tests paramétriques

Tableau 22.2 Valeurs du coefficient de confiance bilatéral t (calcul de la distribution de Student).

n	niveau de confiance 90 %	niveau de confiance 95 %	niveau de confiance 99 %
2	6,31	12,71	63,66
3	2,92	4,30	9,93
4	2,35	3,18	5,84
5	2,13	2,78	4,60
6	2,02	2,57	4,03
7	1,94	2,45	3,71
8	1,90	2,36	3,50
9	1,86	2,31	3,36
10	1,83	2,26	3,25
11	1,81	2,23	3,17
12	1,80	2,20	3,11
15	1,76	2,14	2,98
20	1,73	2,09	2,86
30	1,70	2,05	2,76
60	1,67	2,00	2,66
120	1,66	1,98	2,62
9 999	1,65	1,96	2,58

On calcule également cet intervalle de confiance quand on teste une méthode de dosage avec un échantillon dont on connaît la valeur vraie x_0 correspondante. Il reste à voir si cette dernière est située dans l'intervalle de confiance calculé.

Dans la formule qui permet de calculer l'intervalle de confiance on peut faire apparaître l'*écart-type de la moyenne*, ou incertitude de l'écart type, sachant qu'il répond à la formule suivante (22.17) :

$$s_{\bar{x}} = \pm \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (22.17)$$

22.5 COMPARAISON DE RÉSULTATS — TESTS PARAMÉTRIQUES

Quand il s'agit de comparer les résultats de deux méthodes de dosage sur un même échantillon ou les résultats de deux appareils appliquant la même méthode ou bien encore les résultats de deux laboratoires pour un même échantillon il est d'usage de faire appel à des tests statistiques. Les uns sont appelés *tests paramétriques* qui supposent que les données se distribuent selon une loi Normale (telles les valeurs de la table de Student), et les autres dits *tests non paramétriques* basés sur les statistiques dites robustes, c'est-à-dire peu sensibles à une valeur aberrante. En chimie analytique, on ne recueille pas souvent de grandes quantités de données, si bien que les tests présentent un certain risque, choisi traditionnellement sous forme de pourcentage de 10 ou 5 ou 1 %.

22.5.1 Comparaison de deux variances, loi de Fisher-Snedecor

On recherche si l'écart-type s_1 du premier ensemble de résultats est significativement différent de celui du second ensemble, s_2 . C'est ce qu'on appelle le *test d'égalité de variances*. On calcule le rapport F en plaçant la plus grande variance au numérateur afin que $F > 1$:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (22.18)$$

L'*hypothèse nulle* (terminologie des statisticiens) consiste à dire que s'il n'y a pas de différence significative, le rapport doit être proche de 1. On va donc se reporter à la table des valeurs critiques de F , de Fisher-Snedecor, établie pour des nombres d'observations variées (tab. 22.3). Si la valeur calculée excède la valeur tabulée, les moyennes sont considérées comme significativement différentes. La variance s_1^2 étant supérieure à s_2^2 , la seconde série de mesures est donc plus précise.

La transposition de ce test en statistiques robustes (test non paramétrique) consiste tout simplement à faire le rapport $F = R_1/R_2$ des dispersions (écart entre les mesures extrêmes) des deux séries à comparer.

Tableau 22.3 Abrégé des valeurs seuil de F établies pour un niveau de confiance de 95 %.

Nombre de mesures (dénominateur)	Nombre de mesures (numérateur de la fraction F)						
	3	4	5	6	7	10	100
3	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,38	19,50
4	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,81	8,53
5	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,00	5,63
6	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,78	4,36
7	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,10	3,67
10	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,18	2,71
100	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	1,88	1,00

Parmi les exemples du tableau 22.1, on trouvera qu'il n'y a pas de différence significative entre les résultats des chimistes 2 et 3 pour un degré de confiance de 95 %. On trouve en effet $F = 1,5$ alors que dans le tableau, $F = 6,39$.

22.5.2 Comparaison de deux moyennes expérimentales \bar{x}_1 et \bar{x}_2

On cherche à savoir si les moyennes obtenues à partir de deux séries de résultats doivent être considérées comme significativement différentes sachant que l'on ignore la valeur vraie. On doit commencer par vérifier qu'il n'y a pas de différence significative concernant les précisions sur ces deux moyennes (cf. 22.5.1). Ensuite on calcule selon l'expression 22.19 l'écart-type s_p groupé (de l'ensemble, *pooled*) puis la valeur de t correspondante (22.20) qu'il faut comparer à la valeur du tableau pour

22.6 Test de rejet - Quotient Q ou test de Dixon

$n = n_1 + n_2 - 2$ mesures et pour le niveau de confiance choisi. Si la valeur de t dans la table est supérieure à la valeur calculée, on peut conclure que ces deux moyennes ne sont pas significativement différentes.

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (22.19)$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (22.20)$$

22.5.3 Estimation d'une limite de détection d'un analyte

Les deux expressions 22.19 et 22.20 sont utiles pour estimer la plus petite concentration d'un analyte pouvant être détectée mais non quantifiée avec un niveau de confiance choisi. On considère que l'une des deux moyennes (\bar{x}_2 par exemple) résulte d'une série de mesures sur le blanc analytique. Elle sera notée \bar{x}_b avec un écart-type s_b . En remarquant, si $n_1 = 1$, que l'expression 22.19 se simplifie en $s_p = s_b$, on écrira (la valeur de t étant extraite du tableau 22.2, à la ligne $n_1 + n_b - 2$) :

$$\Delta x = \bar{x}_1 - \bar{x}_b = \pm t \cdot s_b \sqrt{\frac{n_1 + n_b}{n_1 \cdot n_b}} \quad (22.21)$$

Si 6 mesures effectuées sur un blanc analytique conduisent à un écart-type de $0,3 \mu\text{g}$ pour le dosage considéré, on trouvera — avec 22.22 et pour un degré de confiance de 99 % — $1,31 \mu\text{g}$ pour limite de détection si on fait une seule mesure et $0,59 \mu\text{g}$ si on en fait 5, ($\bar{x}_b = 0$). Empiriquement on admet que la limite de détection instrumentale correspond à la concentration qui conduit à un signal dont l'intensité (valeur centrale \bar{x}) relative est double de l'écart-type calculé sur 10 valeurs obtenues avec le blanc analytique (niveau de confiance de 95 %). La limite de quantification est toujours nettement plus élevée.

22.6 TEST DE REJET - QUOTIENT Q OU TEST DE DIXON

Il peut arriver qu'une valeur dans un ensemble semble aberrante. On peut être tenté de la rejeter, bien qu'une mesure ne soit aberrante qu'en référence à une loi de probabilité donnée. Il existe un critère statistique simple pour conserver ou rejeter cette valeur « hors-la-loi ». On fait le test de Dixon qui consiste à calculer le rapport suivant (à condition qu'il y ait au moins 7 mesures) :

$$Q = \frac{|valeur\ en\ question - valeur\ la\ plus\ proche|}{(valeur\ la\ plus\ grande - valeur\ la\ plus\ petite)} \quad (22.22)$$

On compare Q ainsi calculé à une table des valeurs critiques de Q en fonction du nombre de données (tableau 22.4). Si $Q_{\text{calculé}}$ est supérieur à Q_{critique} , la donnée peut être rejetée.

Note : la norme *ASTM* (*American Society for Testing Material*) utilise un test différent, dit de la valeur centrée réduite $e_i = (x_i - \bar{x})$ assorti d'une table de valeurs critiques qui lui est propre.

Le tracé de la droite de Henry, dont on trouvera le principe dans les livres plus complets traitant des statistiques, constitue également une bonne méthode pour détecter, par une approche visuelle, un point aberrant.

Tableau 22.4 Abrégé de la table des valeurs critiques de Q (test de Dixon).
Source : M.Neuilly, *Techniques de l'ingénieur, Analyses et Caractérisation*, 1996

nombre de mesures	niveau de confiance bilatéral	
	95 %	99 %
n		
3	0,94	0,99
4	0,77	0,89
5	0,64	0,78
6	0,56	0,70
7	0,51	0,64
8	0,47	0,59
9	0,44	0,59
10	0,41	0,53

22.7 COURBES D'ÉTALONNAGE

L'analyse quantitative instrumentale est basée sur des méthodes comparatives. On admettra, par exemple, que l'échantillon qui contient l'analyte, et un standard qui contient la même quantité de cet analyte donnent avec un instrument dont les réglages n'ont pas été modifiés, des signaux de sortie identiques. Dans la majorité des cas on préparera non pas une seule mais plusieurs solutions (ou spécimens solides) contenant des concentrations connues en analyte. Pour se mettre à l'abri d'effets de matrice, on pourra utiliser la méthode des additions standard. Les quelques valeurs de référence ainsi obtenues vont être reportées sous forme de points figuratifs sur un graphe dont les abscisses correspondent aux concentrations et les ordonnées aux valeurs de signaux. Suivant l'hypothèse choisie et sachant que la position de chaque point est entachée d'une erreur on va définir la courbe d'étalonnage. Autrement dit on modélise le signal de sortie de l'appareil (placé en Y) en fonction de la concentration (portée en X). On adopte une fonction modèle $Y = F(X)$ qui permet ensuite d'évaluer Y connaissant X et cette fonction. L'incertitude sur le résultat cumule l'incertitude liée à la mesure et sur la forme choisie pour la fonction (qui peut être trop simple ou trop complexe).

L'interprétation des résultats de l'étalonnage fait appel à des méthodes statistiques. Les logiciels d'analyse quantitative utilisent de nombreux modèles de calculs. On se bornera ici de donner les principaux résultats concernant la régression linéaire approche statistique la plus souvent rencontrée en analyse quantitative (fig. 22.3).

22.7.1 Régression linéaire simple

En supposant que la réponse du détecteur est rectiligne pour la variable à mesurer, compte-tenu des écarts dus aux conditions expérimentales ainsi qu'à l'appareil, le but est de déterminer les paramètres de la droite qui correspondent le mieux aux observations. Quelle erreur fait-on ? Tous les points expérimentaux doivent-ils intervenir avec le même poids ? L'ajustement par la *méthode des moindres carrés* considère *a priori* qu'une des deux variables est sans erreur et l'autre soumise à des fluctuations aléatoires. C'est la méthode la plus souvent appliquée. Les coefficients a et b de la droite de régression $y = ax + b$, ainsi que l'écart-type sur a et l'estimation sur y , sont représentés par un certain nombre de formules présentes dans les logiciels d'analyse quantitative.

La liaison entre les deux variables est caractérisée par l'estimation du *coefficient de corrélation* de Pearson, R , sans dimension. Une valeur de +1 ou de -1 traduit une forte liaison entre les deux variables. Cette méthode suppose au départ que les erreurs sur y suivent la loi de distribution Normale. R^2 est le *coefficient de détermination*. Il permet de savoir quel pourcentage des variations de x recouvre les variations de y .

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (22.23)$$

et

$$b = \bar{y} - a\bar{x} \quad (22.24)$$

$$R = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \cdot [n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad (22.25)$$

Dans ces calculs classiques on considère que l'erreur expérimentale se répercute uniquement en y et qu'elle est indépendante de la concentration placée en x . Si ce n'est pas le cas, les points n'ont donc pas la même qualité pour estimer la droite de régression. D'où l'idée d'affecter moins de valeur aux points éloignés de la droite. On aboutit par des calculs itératifs à l'équation d'une droite qui tient compte d'une pondération de chaque point.

Pour rechercher si deux méthodes de dosage donnent des résultats fortement corrélés, on analyse une série de n standards de concentrations différentes par les deux voies. On représente ensuite chaque échantillon par un point sur un graphe en portant en x le résultat de la méthode 1 et en y , celui de l'autre méthode. On détermine le coefficient de corrélation R et on applique la formule 22.26. Si la valeur de t est supérieure à la valeur lue dans la table pour $n - 2$ degrés de liberté, il y a forte corrélation.

$$t = R \sqrt{\frac{n - 2}{1 - R^2}} \quad (22.26)$$

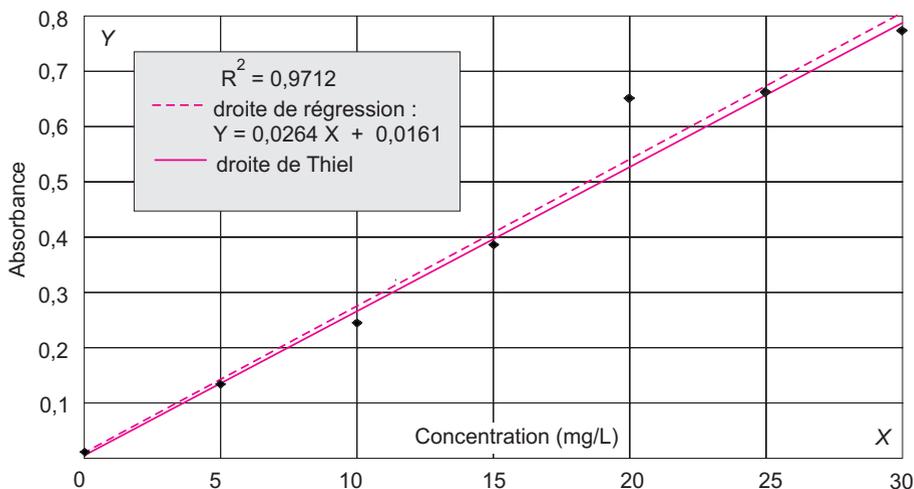


Figure 22.3

Droite de régression et droite de Thiel correspondant aux données de la figure 22.4.

Bien que voisines les deux droites conduisent à des résultats différents. Ainsi pour $y = 0,5$, on trouvera $x = 18,85$ (Thiel) et $x = 18,33$ (régression), soit une différence de près de 3 %.

22.7.2 Régression linéaire multiple

L'analyse par régression linéaire multiple permet de prévoir un résultat (la *variable dépendante*) lorsqu'il dépend d'un certain nombre de facteurs (les *variables indépendantes*). Les tableurs permettent de faire ce type de calcul dans lequel la contribution de chaque facteur est établie à partir d'étalons. La prévision du résultat est calculée par une formule générale, telle 22.27 dans l'hypothèse de trois facteurs :

$$y = a + bx_1 + cx_2 + dx_3 \quad (22.27)$$

À titre d'exemple, le taux de protéine d'un fromage et par suite le % d'azote (résultat) peuvent être établis à partir de l'absorbance IR mesurée à plusieurs longueurs d'onde. Cette méthode est également utilisable pour calculer les paramètres A , B et C de l'équation de Van Deemter (§ 1.10), correspondant aux données expérimentales.

22.8 MÉTHODES ROBUSTES OU TESTS NON-PARAMÉTRIQUES

Les tests statistiques développés ci-dessus supposent que les résultats suivent la *loi de distribution Normale*. Or il existe des méthodes d'analyse dont les résultats montrent des distributions différentes. Ou bien elles ne sont pas symétriques, ou bien elles sont symétriques mais non normales. On les considère, dans certains calculs,

22.8 Méthodes robustes ou tests non-paramétriques

comme résultant de la superposition d'une distribution normale et de points aberrants. L'usage de la médiane (cf. 22.1), à la place de la moyenne arithmétique, fait partie de cet autre type d'approche. L'écart-type est remplacé par la déviation moyenne DM .

$$DM = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (22.28)$$

De même, le tracé d'une droite d'étalonnage peut être reconsidéré, comme le montre l'exemple suivant qui illustre la méthode de Thiel.

Soit à estimer la meilleure droite pour les sept couples de points (x, y) d'un dosage colorimétrique où l'on a pris soin tout d'abord de classer x dans l'ordre croissant (fig. 22.4). La méthode exigeant un nombre pair de points, on rejette dans notre cas la valeur médiane.

La démarche du calcul est la suivante. On calcule tout d'abord les pentes des trois droites qui passent, pour la première d'entre elles, par le premier point et celui qui suit immédiatement la valeur médiane et ainsi de suite pour les deux autres. On prend la valeur médiane des trois valeurs ainsi calculées, qui devient le terme a de la droite cherchée. On calcule maintenant les 6 $b_i = y_i - ax_i$. Enfin on classe ces 6 valeurs pour en extraire la médiane qui devient le terme b de la droite (fig. 22.3 et 22.4).

entrée n°	conc. (x)	Abs. (y)	calcul des 3 a_j	terme b_i	classement
1	0	0,02	←	0,02	-0,01
2	5	0,14	←	0,01	-0,01
3	10	0,25	←	-0,01	0,01
4	15	0,39	←		
5	20	0,65	←	0,13	0,01
6	25	0,66	←	0,01	0,02
7	30	0,77	←	-0,01	0,13

Équation de la droite	$Y = 0,0260 X + 0,010$
-----------------------	------------------------

Figure 22.4

Conduite du calcul de la droite par la méthode de Thiel ($y = ax + b$).

En chimie cette méthode gagnerait à être plus utilisée lorsqu'on ne dispose pas d'assez de mesures pour faire une étude sérieuse de la normalité de la distribution.

Trois points, qui peuvent être des avantages, méritent d'être soulignés :

- on ne suppose pas que toutes les erreurs sont en y ;
- on ne suppose pas d'abord que ces erreurs suivent une distribution normale ;
- on remarque qu'un point aberrant n'affecte pas la droite.

22.9 OPTIMISATION PAR LA MÉTHODE UN SEUL FACTEUR À LA FOIS

Lorsqu'un dosage dépend d'un signal de mesure (absorbance, ou intensité de fluorescence...) qui est lui-même influencé par plusieurs facteurs, on recherche généralement les conditions qui conduisent globalement au signal le plus élevé.

Si les facteurs sont indépendants, on peut étudier l'influence de chacun d'eux sur le résultat global par une méthode répétitive simple comme il est indiqué dans l'exemple suivant.

Supposons que la valeur donnée par un capteur de détection dépende de deux facteurs indépendants x et y . Après avoir fixé le facteur x à la valeur x_1 , on étudie l'influence sur le signal (3^e dimension) du second facteur y . On observe que pour la valeur Y , le signal passe par un maximum. On choisit cette valeur Y et on fait maintenant varier x en suivant l'évolution du signal de façon à optimiser sa valeur, soit X (fig. 22.5). Généralement, en répétant ce procédé, on trouve un nouveau couple XY donnant un signal un peu meilleur.

Cette méthode répétitive ne constitue pas toujours la meilleure approche du problème. Si les courbes d'isoréponse forment des surfaces complexes présentant notamment une arête, illustration mathématique d'une interaction entre les deux facteurs, la méthode précédente peut conduire à un faux optimum suivant les paramètres choisis au départ. En fait, il est préférable de faire varier tous les facteurs à la fois. Cette approche différente a pour but de trouver les conditions optimales avec le minimum d'essais. Elle est illustrée par la méthode d'optimisation simplexe séquentielle et par les plans d'expérience expliqués dans des ouvrages spécialisés.

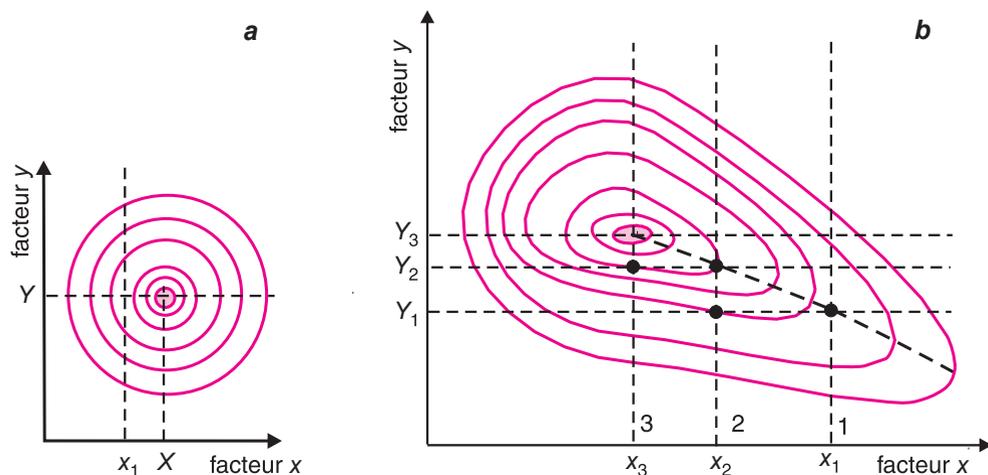


Figure 22.5

Méthode « un seul facteur à la fois ».

Si on a une surface continue de réponse, et qu'on ait établi les courbes d'isoréponse, on pourra se trouver en présence de plusieurs situations type.

22.1 Avec la même colonne dont la phase stationnaire est du squalane, et dans des conditions différentes d'utilisation, on détermine l'indice de Kovats du benzène (valeur reconnue moyenne : 653). On trouve les valeurs suivantes : 650, 652, 648, 651, et 649.

La valeur de 653 est-elle significativement différente de l'ensemble des valeurs calculées ? (On se fixera un niveau de confiance de 95 %).

22.2 a) La valeur vraie d'un dosage est de $131,9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Quatre chimistes (A à D) répètent chacun 6 fois le dosage. Ils trouvent les valeurs individuelles suivantes. Commentez les résultats en termes de justesse et de précision (utiliser l'indicateur de dispersion ou écart-type s).

Chimiste A	130,7	131,6	133,5	132,3	132,6	129,1
Chimiste B	125,0	132,3	136,9	137,9	125,9	131,6
Chimiste C	136,7	134,5	134,1	135,4	136,0	137,3
Chimiste D	130,7	109,9	131,9	115,6	131,3	132,6

b) On suppose que les deux chimistes A et B ont utilisé deux appareils distincts. Appliquer le test d'égalité de variances (F) afin d'indiquer si les précisions des appareils sont significativement différentes.

22.3 En reprenant les résultats trouvés par les chimistes A et C (voir problème 22.2), ainsi que la valeur vraie (131,9) calculer les valeurs correspondantes du paramètre t de Student.

Peut-on conclure s'il y a présence d'une erreur systématique pour A ou pour C ?

22.4 a) Les résultats d'un dosage répété 5 fois sont les suivants : 24,24 ; 24,36 ; 24,8 ; 24,20 ; 24,10. Vérifier si la troisième valeur, qui semble trop élevée, mérite d'être considérée comme une valeur aberrante.

b) On procède à deux mesures complémentaires qui sont de 24,12 et 24,25. Revoir la question posée ci-dessus et conclure en s'appuyant sur le calcul des écarts-types.

22.5 Pour deux méthodes différentes, les mesures répétées 7 fois chacune pour un dosage, donnent : moyenne 42 ($s = 0,3$) et moyenne 45 ($s = 0,2$).

Ces deux méthodes donnent-elles des résultats significativement différents ?

22.6 Un composé est accompagné d'un certificat d'analyse indiquant que sa pureté est de 99 % avec $s = 0,08$ établi sur 5 mesures. Un dosage de contrôle répété 4 fois sur ce composé conduit aux valeurs suivantes 98,58 ; 98,91 ; 98,62 et 98,80. La valeur d'origine est-elle à rejeter ?

Chapitre 22 · Paramètres statistiques de base

22.7 Une série de solutions étalons utilisées en absorption atomique conduit aux mesures suivantes :

concentration $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1	2,5	5	10	20	30
absorbance	0,06	0,19	0,36	0,68	1,21	1,58

- a) Peut-on utiliser une méthode de régression linéaire ?
b) Si oui, pour quel domaine de concentrations ?

22.8 Une méthode de dosage doit être répétée 5 fois. 8 mesures successives du blanc analytique ont donné les valeurs suivantes : 0,3 ; 0,75 ; -0,3 ; 1,5 ; -0,9 ; 1,8 ; 0,6 ; 1,2.

Calculer la limite de détection en adoptant un degré de confiance de 99 %.