

Introduction :

Un chimiste se confronte quotidiennement à déterminer une réponse qualitative ou quantitative. Il devrait aussi s'assurer de la fiabilité des résultats, de devoir les valider et valider aussi la méthode d'analyse. Il devrait aussi savoir comment cribler les valeurs aberrantes du lot des résultats obtenus et savoir s'il devrait les éliminer ou maintenir. L'analyse des données, l'optimisation des expériences sont aussi des connaissances à acquérir pour pouvoir gérer ces expériences tout en gagnant du temps et du cout. Ceci n'est possible que s'il a des connaissances préalables en chimiométrie.

I.1 Définition de la chimiométrie :

La Chimiométrie ou Chemometrics a une double paternité celle du suédois Svante Wold et de l'américain Bruce Kowalski. C'est une discipline associant l'analyse de données et chimie analytique. Elle est aussi un outil utilisé afin d'extraire de l'information à partir des données physico-chimiques mesurés ou connus. On l'appelle aussi **Analyse multivariable (mutivariée)**.

- Elle peut traiter des systèmes complexes généralement multivariables.
- Elle recouvre l'ensemble des applications de la chimie, de la physique, des sciences de la vie, économie, sociologie, et informatique.
- Elle est basée sur des règles mathématiques strictes et des démarches rigoureuses de la part de l'expérimentateur.
- La chimiométrie (ou analyse multivariable) en instrumentation consiste à **modéliser** les variations d'un certain nombre de variables (Y variables) nécessitant une analyse chimique par exemple en fonction d'autres variables (X variables) mesurables facilement (mesure de capteurs physiques par exemple afin de pouvoir se passer ultérieurement de l'obtention des premières.

I.2 L'Incertitude de mesure:

La notion d'incertitude est essentielle dans la démarche expérimentale. Sans elle on ne peut pas juger la qualité et la fiabilité de la mesure ou résultat.

Un résultat peut être :

- Juste ou faux (il faut savoir une référence à laquelle le résultat sera comparé).

- Précis ou imprécis (il est nécessaire de disposer d'un lot de résultat sur le même objet) tel le montre la figure I.1.

On pourra savoir si un résultat est juste ou faux, par comparaison à d'autres résultats ou à un étalon.

Pour cela il existe :

- des méthodes de calcul des incertitudes.
- des tests de comparaison du résultat à d'autres ou à un étalon.

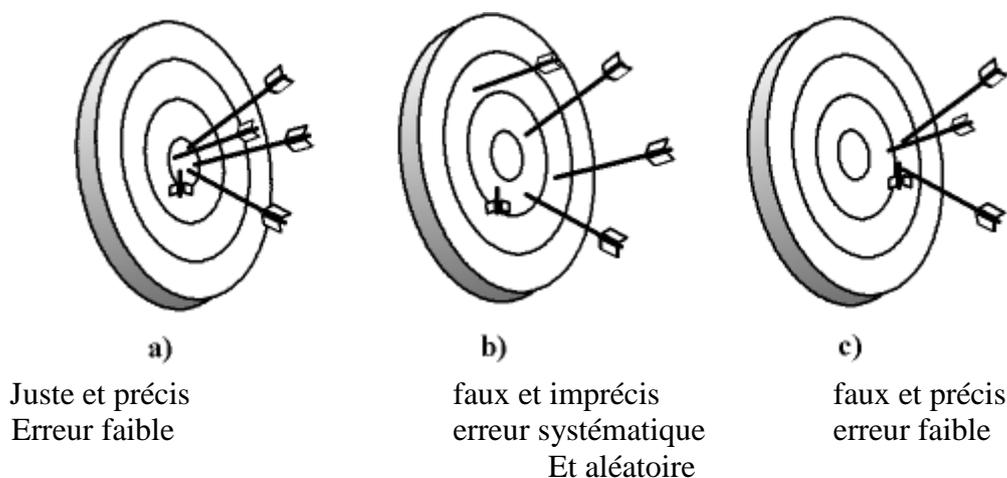


Figure I.1 : Types d'erreurs illustrées par cible et flèches.

I.3 L'erreur et l'incertitude:

L'erreur est l'écart (différence) entre la valeur mesurée et la valeur vraie. Par contre l'incertitude est un paramètre qui indique la dispersion des résultats des mesures.

Le calcul statistique n'est possible que si l'on a accès à une valeur moyenne. Pour cela on effectue plusieurs mesures. La plupart vont être proche d'une valeur moyenne, parfois quelques-unes sont très écartées. En analyse chimique le nombre des mesures sur un même échantillon est souvent inférieur à 5.

I.4 Types des erreurs :

Les erreurs expérimentales peuvent être classées en systématiques et aléatoires :

- a) **Erreur systématique** : elle est appelée aussi erreur déterminée, qui peut être détecté et corrigée. Ce type d'erreur inclut les erreurs instrumentales relatives aux appareils de mesures et les

erreurs de méthodes.

Les erreurs instrumentales peuvent provenir par exemple d'une burette non calibrée, de la contamination de la surface intérieure du matériel volumétrique, etc.

Les erreurs de méthodes peuvent provenir du comportement physique ou chimique non idéal des réactions ou réactifs durant l'analyse (lenteur de réaction, réactif non spécifique, existence de réactions secondaires qui interfère avec le processus de mesure). Par exemple en analyse gravimétrique, le chimiste doit séparer l'espèce à déterminer sous forme de solide de grande pureté. Si ce dernier n'est pas bien lavé, il sera contaminé par autres substances qui fausseront alors la pesée. Alors que l'excès de lavage du précipité engendrera une perte de la substance à mesurer, suite à la solubilisation du précipité. Ainsi l'exactitude de l'analyse est limitée, puisque ces erreurs sont inévitables. L'erreur en analyse volumétrique provient de l'excès de volume nécessaire pour l'atteinte du point final par rapport à la théorie. Elle affecte le même sens.

b) **Erreur aléatoire** : appelée aussi erreur indéterminée ou erreurs personnelles. Elles proviennent des limitations physiques ou psychiques de l'analyste.

Elles peuvent provenir d'une mauvaise lecture ou estimation de la position de l'aiguille entre deux divisions d'échelle, du niveau de liquide marqué par la graduation ou couleur final d'une valorisation. Les erreurs de calculs, transposition de numéros en notant les données, inversion de signe, usage d'échelle incorrecte sont des erreurs personnelles communes. Le bruit électrique et les fluctuations de lecture dus à l'instabilité de l'instrument sont une autre source d'erreur aléatoire.

Ce type d'erreur peut être positif ou négatif (deux sens), difficile d'éviter et ne peut être corrigé.

En absence d'erreur systématique, la moyenne doit coïncider à la valeur réelle.

L'intervalle des valeurs dépend de :

- La précision des mesures (déviations standard).
- numéro de mesures réalisées.

I.5 Sources des erreurs :

Les erreurs peuvent provenir de l'échantillonnage, de l'effet matrice, des interférences, des incertitudes de masse, des équipements volumétriques et des erreurs aléatoires. Ils peuvent aussi provenir des conditions de conservation et stockage, de la pureté des réactifs (les produits non purs

à 100% peuvent contenir des isomères et sels organiques) et des conditions de mesure (température d'un matériel, humidité pour un matériel sensible). La figure I.2 illustre clairement les différentes sources contribuant dans l'erreur d'un résultat de mesure.

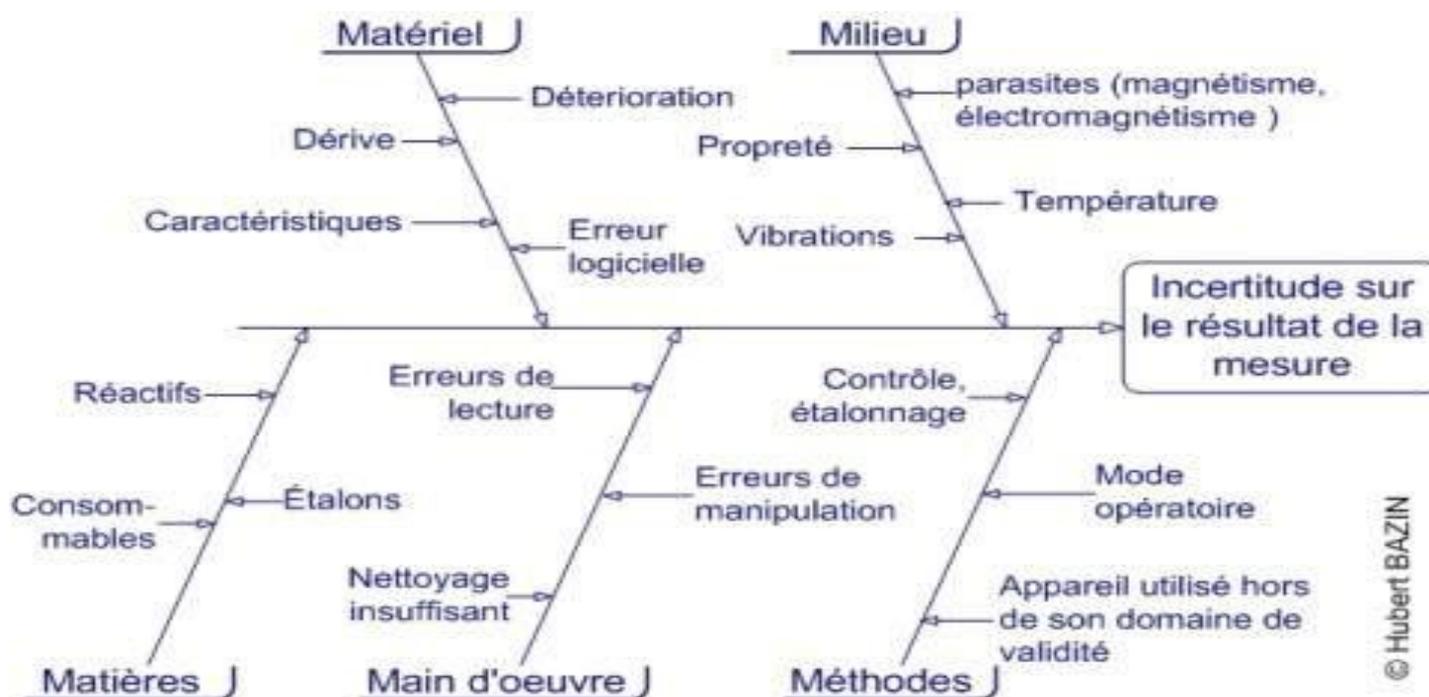


Figure I.2 : Les différentes sources d'erreurs en une analyse chimique.

I.6 Propagation des erreurs aléatoires :

Le tableau ci-dessous résume la propagation des erreurs aléatoires dans les calculs arithmétiques :

Tableau I.1 : calcul des erreurs aléatoires.

Type de calcul	Exemples	Deviation standard
Addition et soustraction	$Y=a+b-c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$
Multiplication et division	$Y = \frac{a \times b}{c}$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$
Exponentiation	$Y=a^x$	$\frac{s_y}{y} = x \left(\frac{s_a}{a}\right)$
Logarithme	$Y=\text{Log}_{10} a$	$s_y = 0.434 \left(\frac{s_a}{a}\right)$

Exemple 1 : un prélèvement double d'un volume 9.992 mL à l'aide d'une pipette de 10 mL a été réalisé. La déviation standard est de 0.006.

Calculer l'erreur absolue et relative du volume total prélevé?

Solution :

Le volume total est la somme des deux volumes prélevé :

$$V_{\text{tot}} = 9.992 + 9.992 = 19.984 \text{ mL}$$

L'erreur totale du volume prélevé est :

$$S = \sqrt{(0.006)^2 + (0.006)^2} = 0.0085$$

Le volume prélevé s'écrit : 19.984 ± 0.008 mL

L'erreur relative est exprimée en pourcentage :

$$\frac{0.0085}{19.984} \times 100 = 0.043\%$$

Exemple 2 : La quantité de charge Q en coulombs passant à travers d'un circuit électrique est exprimé selon la formule : $Q = I \times t$

Avec :

I : courant en ampères et t le temps en secondes.

Quand le courant est 0.15 ± 0.01 A et le temps 120 ± 1 s

Calculer l'erreur absolue de la charge totale?

Solution :

La charge totale : $Q = 0.15 \times 120 = 18$ C

La charge totale étant le produit de multiplication du courant et temps, l'erreur absolue est :

$$\frac{S_Q}{Q} = \sqrt{\left(\frac{0.01}{0.15}\right)^2 + \left(\frac{1}{120}\right)^2} = 0.0672$$

$$S_Q = Q \times 0.0672 = 18 \times 0.0672 = 1.2$$

La charge totale s'écrit : 18 ± 1 C

I.7 Propagation des erreurs systématiques :

L'erreur systématique peut être calculée comme suit :

I.7.1 Combinaison linéaire :

Quand le signal analytique y est calculé à partir d'une formule linéaire des quantités mesurées a , b , c , etc :

$$y = k + k_a a + k_b b + k_c c + \dots$$

Avec k , k_a , k_b , k_c , etc sont des constantes.

Les erreurs systématiques de a , b , c , etc sont $\Delta a, \Delta b, \Delta c$, etc, alors l'erreur systématique est calculée à partir de la formule:

$$\Delta y = k_a \Delta a + k_b \Delta b + k_c \Delta c + \dots$$

On tient à rappeler que les erreurs systématiques peuvent être positives ou négative et que le signe doit être inclut dans le calcul de y . Comme il peut être égal à zéro.

I.7.2 Expressions multiplicatives :

Quand y est calculé à partir d'une expression de type:

$$y = \frac{kab}{c}$$

Avec : a , b , c sont des quantités mesurées et k une constante, alors l'erreur systématique relative de y est :

$$\left(\frac{\Delta y}{y} \right) = \left(\frac{\Delta a}{a} \right) + \left(\frac{\Delta b}{b} \right) + \left(\frac{\Delta c}{c} \right)$$

Lorsqu'une quantité est élevée à une puissance de type $y=b^n$, la formule utilisée devient :

$$\left| \frac{\Delta y}{y} \right| = \left| n \frac{\Delta b}{b} \right|$$

Le signe de la valeur absolue signifie que le $-$ n'est pas pris en compte lors des calculs.

I.7.3 Calcul de l'incertitude absolue et relative:

L'incertitude absolue est l'expression de marge d'incertitude associée à la mesure. Si l'incertitude estimée d'une lecture de burette calibrée est de ± 0.02 mL, la quantité 0.02 mL est appelée incertitude absolue de la lecture.

L'incertitude relative est une expression qui compare l'amplitude de l'incertitude à l'amplitude de la mesure correspondante:

$$\text{Incertitude} = \text{Incertitude absolue} / \text{valeur moyenne}$$

Si l'incertitude d'une lecture de 12.35 mL est 0.02 mL:

$$\text{L'incertitude relative} = 0.02 / 12.35 = 0.002$$

$$\text{L'incertitude relative en pourcentage} = 100 \times \text{incertitude relative}$$

I.8 Détection des erreurs instrumentales :

La réponse de la plupart des instruments souffre des variations due à l'usage, la corrosion ou au mauvais usage de l'appareil. Pour cela il est conseillé de calibrer périodiquement les instruments. Les erreurs déterminées étant difficiles de détecter, plusieurs manières permettent leur détection:

I.8.1 Analyse d'un matériel de référence :

Les erreurs instrumentales d'une méthode peuvent être vérifiées par analyse des échantillons synthétiques de composition connue et de matrice identique à celle de l'échantillon. Cet échantillon synthétique étant souvent impossible à préparer, le matériel de référence certifié SRMs est un produit commercialisé par le NIST (National Institute of Standards and Technology). Ce matériel doit reproduire un résultat certifié connu pouvant servir de référence pour la comparaison aux résultats expérimentaux.

I.8.2 Détermination en blanc :

Il est possible de détecter les erreurs constantes qui affectent les mesures expérimentales par une détermination à blanc. Il s'agit d'analyser des échantillons blancs (en absence d'analyte et traités de manière similaire au traitement de l'échantillon). Le résultat obtenu est utilisé pour corriger la mesure de l'échantillon.

Le résultat étant différent à zéro indique la présence d'une erreur systématique. Les déterminations à blanc sont utiles pour trouver les erreurs provenant des contaminants présents dans les réactifs solvants et récipients, avec lesquels l'échantillon et blancs ont été préparés. Ces blancs permettent aussi de corriger les résultats de volume de titrage, nécessaire pour provoquer un changement de couleur correspondant au point final.

I.8.3 Analyse indépendante:

Quand on ne dispose pas d'échantillons de composition connue, il est important de réaliser une analyse avec une autre méthode analytique différente et de fiabilité garantie.

Une comparaison entre différents laboratoires, différentes personnes pour analyser le même échantillon et avec la même méthode est possible d'envisager.

I.9 Minimisation des erreurs instrumentales:

La précision peut être affectée par l'échantillonnage, la préparation de l'échantillon et l'étalonnage. Pour garantir une bonne précision durant l'analyse, il est important de minimiser les erreurs qui peuvent surgir durant l'étape de mesure.

Les erreurs personnelles peuvent être minimisées en travaillant minutieusement et rigoureusement, en vérifiant systématiquement les lectures des instruments ainsi que les annotations quotidiennes et les calculs. Pour minimiser les erreurs systématiques, plusieurs méthodes peuvent être utilisées:

I.9.1 Séparation:

Le nettoyage de l'échantillon se fait par les méthodes de séparations, pour éliminer les interférences présentes dans la matrice et qui peuvent erronées les résultats.

La filtration, la précipitation, la dialyse, la volatilisation, l'extraction et la chromatographie sont des techniques de séparation. Cette méthode a l'inconvénient de la possibilité de dégradation de la sensibilité et la détectabilité de l'analyte.

I.9.2 Saturation, modification de la matrice et agent masquant:

La méthode de **saturation** implique l'ajout des interférents au blanc, aux étalons et à l'échantillon, pour que l'effet de l'interférence devient indépendant de la concentration original de l'interférent dans l'échantillon.

La **modification de la matrice** implique l'ajout d'une quantité suffisante d'espèce, qui n'est pas essentiellement un interférent, au blanc, aux étalons et à l'échantillon, jusqu'à l'obtention d'une réponse analytique indépendante de la concentration des interférents.

L'agent masquant ajouté à l'échantillon, réagit sélectivement avec l'interférent pour former un complexe qui n'interfère pas. L'ajout de ces espèces doit être fait en prenant en considération que ces espèces ne contiennent pas de l'analyte, ni apportent d'autres espèces interférentes.

I.9.3 La dilution:

Cette méthode est utilisée quand l'interfèrent ne produit pas d'effet au-dessous de certain niveau de concentration. L'effet d'interférence est tout simplement minimisé par dilution, mais tout en prenant précaution de ne pas perdre la détectabilité de l'analyte.

I.9.4 Méthode de standard interne:

L'étalonnage interne, reposant sur l'ajout dans les solutions étalons et échantillon d'une espèce de référence, permet de corriger l'écart à la linéarité de la droite d'étalonnage. Le signal de réponse n'est pas celui de l'analyte seul, mais le rapport du signal de l'analyte sur le signal de l'espèce de référence en fonction de la concentration de l'analyte.

I.10 Chiffres significatifs:

Le nombre de **chiffres significatifs** indique la précision d'une mesure physique. Les chiffres significatifs d'une mesure sont les chiffres certains et le premier chiffre incertain.

Par exemple : 12 345 a cinq chiffres significatifs. Le premier chiffre incertain est le 5. On rencontre fréquemment dans une calculatrice des valeurs telles que 12.43, avec quatre chiffres significatifs. Par convention il s'agit d'une valeur abrégée pour 12.43 ± 0.01 .

Tout nombre entier différent de zéro est toujours considéré comme un chiffre significatif.

I.10.1 Zéros:

Il y a trois catégories de zéros:

- les zéros du début ;
- les zéros captifs ;
- les zéros de la fin.

a) Les zéros du début : Ce sont les zéros qui précèdent tous les chiffres différents de zéro. Ce ne sont pas des chiffres significatifs.

Ainsi, dans le nombre 0.0025, les trois zéros ne servent qu'à indiquer la position de la virgule décimale. Ce nombre ne possède donc que deux chiffres significatifs.

b) Les zéros captifs: Ce sont les zéros placés entre deux chiffres différents de zéro. Ce sont des chiffres significatifs. Dans le nombre 1.008, par exemple, il y a quatre chiffres significatifs.

c) **Les zéros de la fin:** Ce sont les zéros placés à la droite du nombre. Si le nombre comporte une virgule décimale, les zéros de la fin sont significatifs. Ainsi, la valeur 0.8500 g comporte 4 chiffres significatifs. Mais si le nombre ne comprend pas de virgule décimale, les zéros peuvent ou non être significatifs, selon le contexte. Ainsi, la valeur 200 mL pourrait avoir un chiffre significatif (le chiffre 2), deux chiffres significatifs (20) ou 3 chiffres significatifs (200) selon la précision avec laquelle a été faite la mesure.

Exemple : 0.00306 contient 3 chiffres significatifs
1.340 contient 4 chiffres significatifs
0.04020 contient 4 chiffres significatifs

Les nombres entiers contiennent un nombre infini de chiffres significatifs. Ces chiffres ne proviennent pas d'une mesure mais d'un comptage.

2.000 à 4 chiffres significatifs, 5.06 à 3 chiffres significatifs tandis que 0.002 n'a qu'un chiffre significatif. En effet, la position des 0 nous indique s'ils sont significatifs ou pas : Les zéros à l'extrême gauche d'un nombre ne sont pas significatifs.

Le cas des **nombres entiers** tels : 400, 1 000, 10 peut prêter à confusion :

- si le résultat d'une mesure donne 400 et qu'un seul chiffre est significatif alors le résultat final peut être écrit 4×10^2 ou encore $0,4 \times 10^3$;
- si deux chiffres sont significatifs alors le résultat final peut être écrit $4,0 \times 10^2$ ou encore $0,40 \times 10^3$;
- si trois chiffres sont significatifs alors le résultat final peut être écrit $4,00 \times 10^2$ ou encore $0,400 \times 10^3$ ou encore 400 ;
- si quatre chiffres sont significatifs alors le résultat final peut être écrit $4,000 \times 10^2$ ou encore $0,4000 \times 10^3$ ou encore 400,0.

Selon la façon dont il est écrit, le nombre de chiffres significatifs varie.

I.10.2 Addition ou soustraction:

Après une addition ou une soustraction, le résultat ne doit pas avoir plus de décimales que le nombre qui en comporte **le moins**.

Exemple : On calcule la masse M du thiosulfate de sodium pentahydrate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, avec $M(\text{Na}) = 23.0 \text{ g/mol}$, $M(\text{O}) = 16.0 \text{ g/mol}$, $M(\text{S}) = 32.05 \text{ g/mol}$, $M(\text{H}) = 1.008 \text{ g/mol}$:

$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248.2 \text{ g/mol}$ car $M(\text{Na})$ et $M(\text{O})$ sont connus au dixième de gramme par mole ; ils imposent donc leur précision.

I.10.3 Multiplication ou division :

Après une multiplication ou une division, le résultat ne doit pas avoir plus de chiffres significatifs que la **valeur la moins précise**.

I.10.4 Arrondissement:

Le dernier chiffre n'est pas un 5 : deux situations possibles : On veut arrondir le nombre $12.1X$ à 3 chiffres significatifs :

- Si $X = 1, 2, 3$ ou 4 ; alors le nombre est arrondi à 12.1 Si $X = 6, 7, 8$ ou 9 ; alors le nombre est arrondi à 12.2
- Si le dernier chiffre est le 5 : trois situations possibles :

On veut arrondir le nombre $12.X5$ à 3 chiffres significatifs :

- Si X est pair, et qu'il n'y a aucun chiffre après le 5, ou seulement des 0, alors le nombre est arrondi à $12.X$. (ex : 12.25 arrondi à 12.2)
- Si X est pair, et qu'il y a d'autres chiffres, le nombre est arrondi en augmentant d'une unité le chiffre X . (ex : 12.2501 arrondi à 12.3)
- Si X est impair, dans tous les cas le nombre est arrondi en augmentant d'une unité le chiffre X . (ex : 12.15 arrondi à 12.2)

EXERCICES

I.1 On cherche à déterminer la masse volumique d'un liquide. On mesure la masse $m = 39.3 \pm 0.3\text{g}$ avec un niveau de confiance de 95% pour un volume $V = 50.0 \pm 0.25\text{ mL}$.

I.2 Compter le nombre de chiffres significatifs dans les nombres suivants :

Nbre	10 000	520	0.0045	21.56	00897.010	9 999 990	0.000 002	0.100	40.240	19.10
Chif. Signif										

I.3 Combien y a-t-il de chiffres significatifs et de décimales dans les mesures suivantes :

- a) 12.36
- b) 1.360
- c) 0.1350
- d) 0.00450

I.4 Faites les opérations indiquées et inscrivez la bonne réponse.

- a) $8.1 + 19.7 + 20.06 + 19.325$
- b) $19.302 - 10.71$
- c) $436 - 10.2 + 12.1 - 3.0 + 4$
- d) $123.45 * 0.00123$
- e) $456.32/6.3$

I.5 Faites les calculs suivants, en arrondissant au bon nombre de chiffres significatifs :

- a) $4.32 + 1.006/2.3$
- b) $4.5 * 3.210 + 2$
- c) $1.001 * 4.321$

CHAPITRE II

**VALIDATION DES METHODES
D'ANALYSE**

II.1 Description d'une méthode d'analyse :

Une analyse chimique est une suite d'opérations élémentaires indépendantes les unes des autres, qui commencent au moment de la prise d'essai (prélèvement d'un échantillon analytique sur l'échantillon de laboratoire) et aboutissent à l'expression d'un résultat d'analyse qu'il faudra valider pour pouvoir disposer enfin d'une donnée analytique.

Pour la mesure, on dispose d'un très grand nombre de méthodes. La méthode choisie pour l'étape de traitement de l'échantillon analytique est liée au choix de la méthode d'analyse, la réflexion devra donc simultanément porter sur ces deux étapes,

Le choix des conditions opératoires dépend :

- de l'analyte,
- de la matrice,
- de la méthode de mesure,
- du laboratoire.

La majeure partie de l'erreur analytique provient de l'étape de traitement de l'échantillon.

II.2 Classification des méthodes d'analyse :

Il existe deux types de méthodes d'analyse, des méthodes classiques et des méthodes instrumentales.

II.2.1 Les méthodes classiques :

Les analyses sont réalisés en séparant les composants d'intérêts (analytes) de l'échantillon par Précipitation, extraction ou distillation.

Pour les analyses qualitatives, les composants séparés sont traités après avec des réactifs qui donnent lieu à des produits pouvant être identifiés par leurs couleurs, leurs températures d'ébullitions ou fusion, leurs solubilités, leurs activités optiques ou indices de réfraction.

Par contre, dans l'analyse quantitative, la quantité d'analyte est déterminée par mesure gravimétriques ou volumétriques. Dans les mesures gravimétriques, la masse de l'analyte est déterminée. Dans les mesures volumétriques appelées aussi titrimétrie, le volume ou la masse d'un réactif standard nécessaire pour réagir complètement avec l'analyte est mesuré.

L'usage de ces méthodes est en voie de diminution, vu l'apparition des méthodes instrumentales.

Voici quelques exemples de méthodes d'analyse classiques utilisées dans l'analyse des aliments:

- La méthode Kjeldhal ;
- La méthode Soxhlet ;
- La méthode de Gerber ;
- La méthode de Charpentier-Volhard ;
- La méthode de Bertrand ;
- La dessiccation et le séchage à 102 °C ;
- L'incinération (pour la détermination de la teneur en cendres).

II.2.2 Les méthodes instrumentales:

Au début du 20^{ème} siècle, les phénomènes physiques différents de ceux utilisés dans les méthodes classiques ont été exploités pour l'analyse quantitative des composés inorganiques, organiques ou biochimiques (conductivité, l'absorbance de lumière, la fluorescence, le rapport masse/charge). Les techniques chromatographique et électrophorétique ont commencé à remplacer progressivement les méthodes classiques (précipitation, extraction, distillation).

Contrairement à ces derniers, les méthodes instrumentales permettent la quantification directe de l'analyte avec les détecteurs.

L'instrument d'analyse traduit les informations contenues dans les propriétés physiques et chimiques de l'analyte en des résultats manipulables et interprétables par l'opérateur (l'analyste).

On citera quelques méthodes d'analyses instrumentales :

- HPLC ;
- Spectrométrie de masse ;
- UV-Visible ;
- IR ;
- ICP-MS et bien d'autres.

La séparation des éléments chimiques et composés se fait généralement par les méthodes chromatographiques et électrophorétiques.

COURS ET EXERCICES DE CHIMIOMETRIE

Les méthodes analytiques peuvent être aussi classées selon la taille de l'échantillon ou types de constituant :

Taille d'échantillon	Type d'analyse
> 0.1 g	Macro-analyse
0.01 à 0.1 g	Semi-micro
0.0001 à 0.01 g	Micro-analyse
$<10^{-4}$ g	Ultramicro-analyse

Concentration d'analyte	Type de constituant
1 à 100%	Constituant majeur
0.01% (100ppm) à 1%	Mineur
1 ppb à 100 ppm	Trace
< 1 ppb	ultratrace

II. 3 Performances et critères de choix d'une méthode d'analyse :

Lors d'une réalisation d'une analyse, le premier objectif est d'obtenir une information pertinente au moindre coût. Ainsi, le choix d'une méthode d'analyse devient un problème analytique qu'il va falloir résoudre en empruntant la démarche de l'analyticien, ce qui veut dire bien poser le problème au départ et le traduire en termes d'analyse(s) qu'il faudra réaliser.

Pour un choix intelligent d'une méthode d'analyse, il est important de définir avec clarté la nature du problème analytique, en répondant aux questions suivantes :

1. Quelle exactitude est requise?
2. Quelle est la quantité d'échantillon qu'on a?
3. Quel est l'intervalle de concentration d'analyte?
4. Quelles sont les composants de l'échantillon qui peuvent causer des interférences?
5. Quelles sont les propriétés physiques et chimiques de la matrice?

6. Combien va-t-on analyser d'échantillon?

La réponse à ces questions est primordiale, puisqu'elle détermine le temps consacré à l'analyse. La réponse aux questions 2 et 3 détermine la sensibilité de la méthode et l'intervalle des concentrations pour l'établissement de la droite d'étalonnage. La réponse à la question 4 détermine la sélectivité de la méthode.

Certaines méthodes sont destinées à l'analyse des gaz, d'autres à l'analyse des solutions et autres sont plus adéquats à l'analyse directe des solides, d'où l'importance de la connaissance des propriétés physiques et chimiques de la matrice. La connaissance des quantités et nombre d'échantillons à analyser détermine le temps dédié à la préparation et analyse de l'échantillon ainsi que le cout de cette opération. Pour cela il est nécessaire de choisir la méthode qui requière moins de temps à cette opération. Ainsi la réponse à ces questions nous permettra de choisir la méthode d'analyse la plus appropriée.

La majorité des instruments analytiques modernes sont dotés ou connectés à un ou plusieurs dispositifs électroniques ou convertisseurs des données (amplificateurs opérationnels, circuits intégrés, microprocesseurs ou ordinateur).

Les premiers critères utilisés pour le choix d'une méthode d'analyse, sont les limites de détection et/ou de quantification dont il est indispensable de calculer à partir de la droite d'étalonnage.

II. 3 .1 La limite de détection LD :

La limite de détection (LD) est la plus petite concentration fournissant un signal significativement différent du blanc à un certain niveau de confiance. C'est la plus petite quantité d'analyte pouvant être détectée dans l'échantillon mais pas nécessairement quantifiée.

Chaque technique d'analyse a sa propre limite de détection. Pour les méthodes employant des droites d'étalonnage, la limite de détection est défini comme la concentration d'analyte donnant une réponse à un facteur de confiance 3 supérieur à l'écart type du blanc s_B selon la formule :

$$LD = y_B + 3s_B$$

Avec : y_B signal du blanc et s_B écart type du blanc.

Un analyste étudiant les concentrations traces, fait face à deux problèmes : il doit informer de la présence de l'analyte lorsque celui-ci est absent, mais aussi de son absence alors qu'il est présent.

Cette ambiguïté est résolue en introduisant la notion de la limite de détection. Cette dernière peut aussi être utile lors de comparaison entre méthodes ou instruments.

- **Méthode de calcul du ratio de conformité (R) :**

Le calcul du ratio de conformité nous permet de déterminer la validité d'une démarche pour l'établissement d'une limite de détection.

$$R = \frac{\bar{x}}{LD}$$

- Si $4 < R < 10$: la concentration utilisée est adéquate.
- Si $R < 4$: ce ratio indique que la limite réelle de détection de la méthode est plus élevée que celle estimée lors des essais. Reprendre ces essais en révisant la limite de détection estimée et la concentration de l'échantillon utilisé.
- Si $R > 10$: ce ratio indique que la limite réelle de détection de la méthode est plus basse que celle estimée lors des essais.

II.3.2 La limite de quantification LQ:

La limite de quantification d'une méthode est la concentration minimale qui peut être quantifiée avec une fiabilité définie. C'est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LD. Elle est déterminée selon la formule suivante :

$$LQ = y_B + 10 s_B$$

Lors de l'analyse des échantillons, les résultats d'analyse inférieurs à la limite de quantification doivent être interprétés en considérant que l'incertitude associée à la mesure est plus grande.

D'autres critères pourront aussi être utilisés :

II. 3.3 Domaine de linéarité :

Le domaine de linéarité est la gamme des concentrations attendues pour les échantillons à analyser. Il détermine la gamme de concentrations dans laquelle la courbe d'étalonnage est linéaire (figure II.1).

Généralement la limite inférieure de ce domaine représente la limite de détection. Par contre, la limite supérieure de ce domaine est la concentration après laquelle le signal analytique commence à perdre sa linéarité et la pente dévie de la relation linéaire. Ainsi, une déviation de 5% de Linéarité, est considérée comme limite supérieure du domaine de linéarité.

Si la méthode d'analyse choisie est en mesure de couvrir cette gamme de concentrations, cela évitera d'effectuer des dilutions, ce qui dispensera d'une opération supplémentaire. Une courbe d'étalonnage linéaire est préférée pour la simplicité des calculs mathématiques. Un domaine de linéarité large est souhaitable, puisqu'il permet de déterminer une large gamme de concentrations sans dilution.

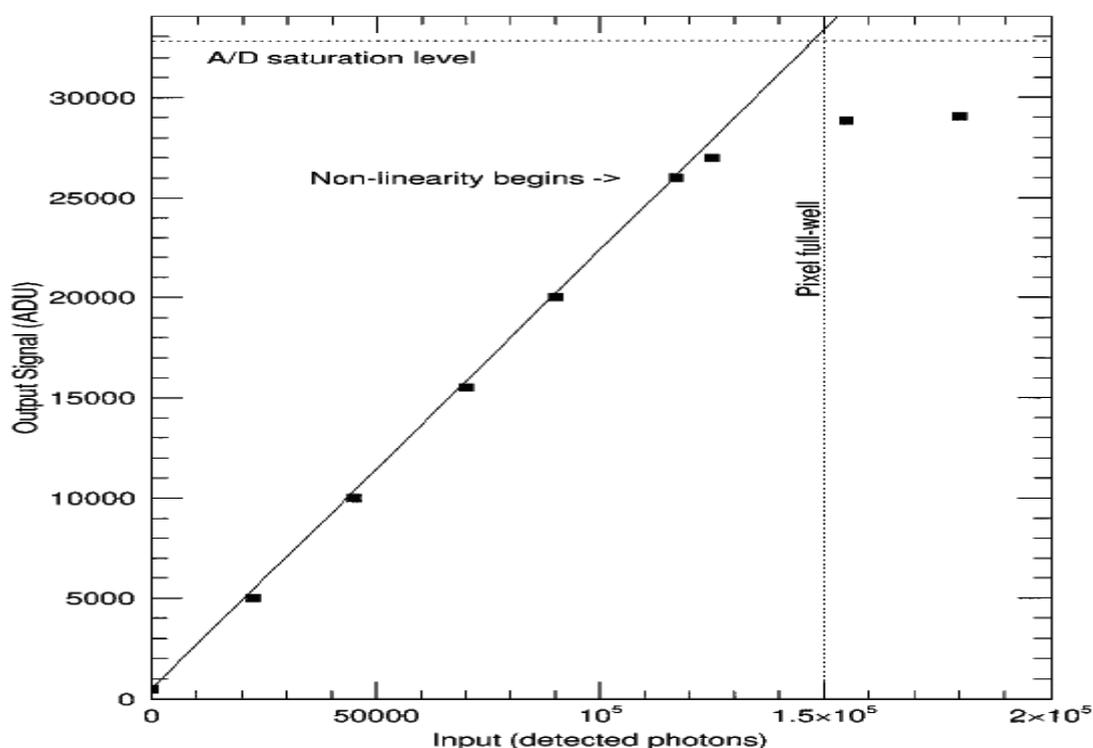


Figure II.1 : domaine de linéarité d'une caméra CCD.

II.3.4 La sensibilité :

La sensibilité de la méthode représente la pente de la droite d'étalonnage. Si la courbe d'étalonnage n'est pas une droite, la sensibilité à une concentration donnée sera définie comme la pente de la tangente à la courbe à cette concentration.

$$\text{Sensibilité} = \text{pente}$$

$$\text{Sensibilité} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Elle représente le changement en signal analytique par unité de changement de concentration d'analyte. Plus la sensibilité sera élevée plus il sera facile de distinguer deux échantillons de concentration voisine, et permettra d'obtenir des limites de détection ou de quantification plus basses.

Si la droite d'étalonnage est linéaire, la sensibilité est constante et indépendante de la concentration. Si la droite n'est pas linéaire, la sensibilité change avec la concentration et n'est pas une valeur unique.

II.3.5 La Fidélité :

Elle correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises ($n = 10$ réplica) dans des conditions déterminées d'un même échantillon homogène. Elle s'exprime sous forme de réplicabilité, de répétabilité ou de reproductibilité d'une méthode.

- **La répétabilité :**

Elle représente l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais indépendants obtenus avec la même méthode, sur un même échantillon homogène, dans le même laboratoire, par le même opérateur utilisant le même matériel et dans un court intervalle de temps.

- **La reproductibilité :**

Elle considère les résultats obtenus avec une même méthode et sur un même échantillon homogène, mais dans des laboratoires différents et par différents opérateurs utilisant différents équipements. Des études collaboratives appelées analyses inter-laboratoires permettent d'établir la reproductibilité. On considère parfois aussi, des analyses faites par différents opérateurs dans le même laboratoire utilisant le même matériel, ou un même opérateur qui exécute la même analyse mais à des dates très éloignées les unes des autres.

- **Méthode de calcul de la répétabilité et la reproductibilité :**

Les deux termes précédents se rapportant à la fidélité, s'expriment à l'aide d'un intervalle de confiance à une concentration donnée, en fonction de l'écart type (s_n), à un niveau de confiance spécifié et pour un nombre donné de déterminations ($n = 10$ réplica). Le niveau de confiance habi-

tuellement retenu est de 95 %. L'intervalle de confiance bilatéral de la moyenne arithmétique d'une série de mesures à un niveau de confiance de 95 % est défini par la formule suivante :

$$\bar{x} \pm \frac{t_{(0.95, n-1)} x s}{\sqrt{n}}$$

Pour $n \geq 30$ $t_{(0.95, n-1)} = 2$. Pour $n < 30$, il faut se référer à une table statistique de la distribution de t Student pour connaître la valeur de t .

II.3.6 La Justesse :

Elle représente l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue des résultats et la valeur vraie de l'échantillon (la valeur du matériel de référence certifiée). Elle est exprimée en termes de biais.

$$\text{Justesse (\%)} = 100 (\%) - \text{Erreur relative (\%)}$$

$$\text{Erreur relative (\%)} = \frac{V_o - V_s}{V_s} \times 100$$

Avec :

V_o : moyenne des valeurs observées ;

V_s : valeur suggérée.

La figure II.2 représente la comparaison schématique entre la justesse, exactitude et fidélité.

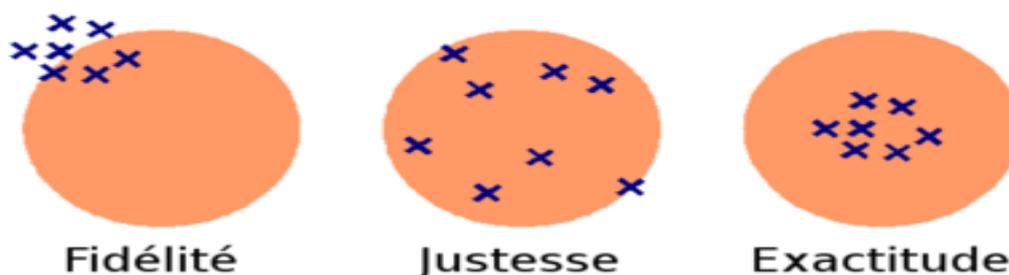


Figure II.2 : Comparaison schématique entre la justesse, exactitude et fidélité.

II.3.7 Pourcentage de récupération:

Le pourcentage de récupération permet d'identifier la présence d'interférence dans un échantillon lors du processus d'analyse. Il correspond à la différence (en pourcentage) entre la concentration mesurée d'un échantillon fortifié et la concentration mesurée du même échantillon non

fortifié, divisée par la concentration de la substance ajoutée. Ce rapport tient compte de la transformation chimique qui s'est produite, s'il y a lieu. Un minimum de cinq essais est demandé pour l'évaluation d'une méthode d'analyse.

Dans la zone quantifiable de la méthode cinq échantillons réels sont analysés. Ajouter une concentration d'au moins 50 % et d'au plus 100 % de la concentration réelle de la substance à doser.

En l'absence de contaminants dans les échantillons réels, le pourcentage de récupération peut être calculé en ajoutant à ces derniers une concentration de la substance à doser se situant entre 3 et 10 fois la LD.

Le pourcentage de récupération est calculé à partir de la formule suivante :

$$\text{Récupération} = \frac{C_f - C}{C_a} \times 100$$

Avec :

C_f : concentration mesurée de l'échantillon fortifié ;

C : concentration mesurée de l'échantillon non fortifié ;

C_a : concentration de la substance ajoutée.

II.3.8 La robustesse :

Elle caractérise le fait qu'une légère modification des conditions expérimentales (température, pH, débit...) ne modifie que très peu la réponse mesurée. Cette propriété est très intéressante si plusieurs opérateurs doivent intervenir pour réaliser une même série d'analyses dans le même laboratoire. Ainsi, une méthode non affectée par des changements dans les paramètres expérimentaux, est dite méthode robuste.

La robustesse permet aussi d'identifier les conditions expérimentales optimales de la méthode. Ce test est réalisé en prenant en considération chaque paramètre séparément ou en variant plusieurs paramètres à la fois, lorsqu'il s'agit d'un grand nombre d'effet à étudier. Ceci peut être réalisé par dessin factoriel.

II.3.9 La spécificité :

La spécificité de la méthode d'analyse renseigne sur le fait que la réponse mesurée n'est pas perturbée par des espèces physicochimiques autres que l'analyte considéré. L'application d'une

méthode d'analyse spécifique n'exigera donc pas de prendre des précautions particulières si la matrice a été modifiée. Si la méthode de mesure est spécifique, l'étape de traitement de l'échantillon sera très allégée avec un gain de temps et une forte diminution des causes d'erreurs.

II.3.10 La rapidité :

La rapidité de la méthode et son aptitude à l'automatisation représentent aussi deux critères essentiels pour pouvoir diminuer le délai de réponse et du coût.

En conclusion, le choix d'une méthode d'analyse exige de considérer l'ensemble des propriétés qui la caractérisent, dans le but d'optimiser chaque fois le rapport coût sur bénéfice.

II.4 Validation d'une méthode d'analyse choisie par le laboratoire :

Tout laboratoire, lorsqu'il doit pratiquer de grandes séries d'analyses, va choisir en fonction de ces objectifs et moyens dont il dispose, sa propre méthode. Cette dernière peut être de référence ou une méthode qui serait éventuellement retenue pour trancher en cas de litige. La validation est devenue un élément majeur pour la démonstration de la compétence des laboratoires accrédités.

Afin de prendre en compte la spécificité des activités de laboratoire et la diversité de leurs domaines d'application, il existe au moins quatre référentiels principaux qui expliquent comment organiser l'assurance de la qualité au laboratoire :

- **Les Bonnes pratiques de laboratoire (BPL)** s'appliquent à l'étude et au développement de molécules chimiques, médicaments, des pesticides et toute substance nouvelle ;
- **Le Guide de bonne exécution des analyses (GBEA)** précise comment doit fonctionner le système d'assurance de la qualité d'un laboratoire d'analyse de biologie médicale ;
- **L'accréditation** suit les principes de la norme ISO 17025 et permet d'assurer la compétence d'un laboratoire qui applique un ensemble de recommandations NF EN ISO/CEI 17025:2005, (NF X 50-061) ;
- **La certification de service** s'appuie sur les normes ISO 9000 et s'applique à une entreprise dans son ensemble et au laboratoire qui s'y rattache.

II.4.1 Objectifs d'un laboratoire d'analyse :

Pour choisir une méthode d'analyse, le nombre et la cadence des analyses à effectuer, la capacité d'investissement du laboratoire et les moyens humains dont il dispose doivent être prises en compte. Le but essentiel sera toujours de produire au moindre coût des résultats validés.

Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de s'assurer de l'exactitude de la méthode choisie, et de réduire le nombre de répétitions des analyses. Pour cela, un échantillon de référence du laboratoire est utilisé pour étudier et valider la méthode.

II.4.2 Principales étapes d'une validation :

Pour organiser la validation d'une méthode d'analyse, il faut d'abord l'avoir correctement mise au point. Souvent les analystes sont trop impatients et vont essayer de valider une méthode dont les effets de matrice sont inconnus. C'est une perte de temps et d'argent. Une étude de validation doit démarrer lorsqu'on dispose d'un mode opératoire complètement rédigé. En annexe 1, on trouvera une liste détaillée des différentes normes et textes réglementaires.

L'échantillon doit représenter une "moyenne" des échantillons reçus par le laboratoire pour l'analyse. Cette moyenne concerne la teneur de l'analyte ou des analytes recherchés, ou la composition de la matrice. S'il s'agit par exemple de mesurer une pollution des sols par les métaux lourds, on préparera l'échantillon de référence du laboratoire à partir d'un grand nombre d'échantillons prélevés sur différents sites plus ou moins pollués, à différents horizons ; ils seront broyés et mélangés les uns aux autres pour obtenir un échantillon homogène.

S'il n'existe pas de méthode de référence, une autre façon de procéder est de se procurer un matériau de référence certifié (MRC) auprès d'organismes, tels que le NIST (National Institute of Standards and Technology) aux USA ou le BCR (Bureau Communautaire de Référence) en Europe. Ce MRC a une valeur certifiée de la teneur en l'analyte qu'on souhaite déterminer, cette valeur théorique étant considérée comme conventionnellement vraie. Le MRC doit présenter une matrice aussi proche que possible de l'échantillon car un effet de matrice peut perturber la mesure de l'analyte. La recherche d'un MRC convenable sera facilitée par l'utilisation de banques de données, comme la banque COMAR développée en France par le BNM (Bureau National de Métrologie).

En l'absence d'une méthode de référence ou d'un matériau de référence certifié, il reste encore possible de participer à une analyse inter-laboratoires qui utiliserait l'échantillon de Référence du Laboratoire ou un matériau de même nature.

Certaines espèces physico-chimiques présentes dans une solution de mesure en même temps que l'analyte considéré, peuvent perturber le signal donné par l'analyte, lorsqu'il se trouve seul dans une solution synthétique (solution étalon), en l'augmentant ou en le diminuant, ce qui correspond à un changement de sensibilité de la méthode. C'est par exemple le cas en spectrométrie d'absorption atomique où certaines espèces vont augmenter (effet d'exaltation) ou diminuer (effet de dépression) le rendement d'atomisation par des interférences chimiques. C'est aussi le cas sur des spectres électroniques (spectrométrie UV/Visible) où la présence de certains groupements fonctionnels va augmenter (effet hyperchrome) ou diminuer (effet hypochrome) le signal étudié. Dans ces conditions, la droite d'étalonnage établie à partir de deux solutions étalons ne peut être utilisée en vue du dosage de l'analyte dans le milieu de mesure qui a été obtenu après traitement de l'échantillon analytique. Il faudrait pouvoir établir une droite d'étalonnage construite pour l'analyte considéré dans son milieu de mesure, cette méthode est appelée méthode des ajouts dosés (addition standard).

La méthode d'analyse n'est réellement corrigée que si, en l'absence de l'analyte considéré, le signal analytique du milieu de mesure est nul. Autrement dit, il ne faut pas que le milieu de mesure sans l'analyte donne une réponse qui correspondrait à un effet de matrice additif.

II.4.3 Etude de la méthode d'analyse validée :

Les conditions expérimentales précédemment fixées lors de la mise au point de la méthode, on est en mesure de décrire sa procédure d'application. Cette méthode est appliquée à l'échantillon de Référence du Laboratoire, pour mieux préciser l'ensemble des critères qui la caractérisent.

On effectue, avant l'étalonnage une recherche du domaine de linéarité de la méthode d'analyse, on applique l'ensemble des opérations prévues dans la procédure établie à différents étalons (différentes concentrations de l'analyte dans une matrice et un blanc qui donne une réponse nulle à la méthode). La régression linéaire permet la détermination des paramètres de la droite plus précise que celle des paramètres d'une courbe obtenus par une régression non linéaire. Aussi, il est plus facile de calculer une concentration à partir du signal, si le modèle de la réponse est linéaire.

Il n'est pas davantage nécessaire de faire appel à des tests statistiques pour déterminer avec précision la concentration à partir de laquelle on peut affirmer être sorti du domaine de linéarité. Une représentation graphique suffit pour se faire une opinion. On pourrait aussi considérer comment se

comporte le coefficient de corrélation de la régression, lorsqu'on augmente peu à peu le nombre de points pris en compte vers les concentrations les plus élevées. C'est dans ce domaine de linéarité qu'on va construire ensuite la droite d'étalonnage.

Un certain nombre de paramètres caractérisant la méthode est: justesse, fidélité (ou répétabilité), domaine de linéarité, sensibilité, limite de détection, limite de quantification. Il en existe d'autres, comme la reproductibilité, la spécificité et la rapidité.

CHAPITRE III

**CALCUL DES GRANDEURS
STATISTIQUES**

III.1 Présentation d'un résultat expérimental :

L'écriture d'une mesure d'une grandeur physique x est :

$$\text{Valeur mesurée } x = \bar{x} \pm \Delta x$$

\bar{x} : la meilleure estimation de la valeur vraie X

Δx : L'incertitude-type sur la mesure (incertitude absolue).

En l'absence d'erreurs systématiques, la valeur vraie de x se trouve proche de l'intervalle $\bar{x} + \Delta x$ et $\bar{x} - \Delta x$

III.2 Moyenne et Médiane:

Le calcul statistique n'est possible que si l'on a accès à une valeur moyenne. C'est une valeur centrale. Elle est la somme de toutes les mesures divisées par le nombre de mesures :

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} \quad (\text{III.1})$$

Pour cela on effectue plusieurs mesures n , dont la plupart vont être proche de la moyenne.

La médiane est la valeur moyenne (middle value) dans un lot de données arrangé dans un ordre numérique. Quand le nombre de mesures est petit la moyenne et la médiane diffèrent. Pour un nombre impair de résultats, la médiane peut être évaluée directement. Pour un nombre pair de mesure, la moyenne de la paire centrale est utilisée.

Elle est surtout utilisé quand le lot de données contient un outlier (résultat qui diffère significativement des autres), qui a un grand effet sur la valeur moyenne et non pas sur la médiane.

Exemple : l'analyse du plomb dans un échantillon d'eau potable par absorption atomique donne les résultats suivants en ppm :

19.4 19.5 19.6 19.8 20.1 20.3

Calcul de la moyenne :

$$\bar{X} = \frac{19.4 + 19.5 + 19.6 + 19.8 + 20.1 + 20.3}{6} = 19.8 \text{ ppm}$$

Calcul de la mediane:

$$\text{mediane} = \text{moyenne de la paire centrale} = \frac{19.6 + 19.8}{2} = 19.7 \text{ ppm}$$

III. 3 Ecart type (déviation standard):

L'écart type s décrit la propagation des mesures individuelles. C'est une mesure utile qui utilise toutes les valeurs et décrit la précision.

$$s = \sqrt{\left(\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \right)} \quad \text{(III.2)}$$

Exemple: Calculer l'écart type dans l'exemple précédent:

X_i	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$
19.4	-0.4	0.16
19.5	-0.3	0.09
19.6	-0.2	0.04
19.8	0.0	0.00
20.1	0.3	0.09
20.3	0.5	0.25
total		
118.7	-0.1	0.63

$$\bar{X} = \sum \frac{X_i}{n} \quad \bar{X} = \frac{118.7}{6} = 19.8 \text{ mL}$$

$$s = \sqrt{\left(\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \right)}$$

$$s = \sqrt{\frac{0.63}{5}} = 0.35 \text{ mL}$$

On note que toujours $\sum (X_i - \bar{X}) = 0$

En pratique, il est inhabituel de faire ces calculs sur papier, alors que les calculatrices et Excel peuvent proportionner le résultat en introduisant la valeur des X_i .

III. 4 La Variance:

Quantité statistique importante pour caractériser la dispersion d'erreurs, c'est le carré s^2 .

$$\text{VAR} = s^2 \quad (\text{III.3})$$

Exemple : calculer la variance de l'exercice précédent

$$s = 0.35 \quad s^2 = 0.123$$

III. 5 Coefficient de Variation (déviatoin standard relative):

Le coefficient de variation CV exprimé en unité pourcentage.

$$RSD = CV = \frac{100 \times s}{\bar{X}} \quad (\text{III.4})$$

Exemple :

Calculer le coefficient de variation de l'exercice précédent?

Solution :

$$CV = \frac{0.35}{19.8} \times 100 = 1.77\%$$

III. 6 La distribution des mesures et résultats :

Généralement en analyse quantitative, plusieurs échantillons et répliques sont réalisés. Leurs résultats expérimentaux se dispersent autour d'une valeur centrale. Un résultat représenté en une moyenne est insuffisant, puisqu'il n'indique pas l'incertitude dans la mesure. L'inclusion de l'écart type et la propagation proportionnent l'information nécessaire sur l'incertitude de la mesure.

Les lois statistiques ont été dérivées pour la population et sont souvent modifiés, lorsqu'ils sont appliqués aux petits échantillons, puisque peu de points ne représentent pas toute la population.

III. 6.1 La distribution Gaussienne :

La loi normale (de Gauss) est parmi les lois de probabilité théorique la plus connue et utile, puisqu'elle résume de nombreuses distributions statistiques observées. Sa représentation graphique continue et symétrique lui donne une forme très simple ressemblant à une cloche (courbe gaussienne) tel le montre la figure III.1.

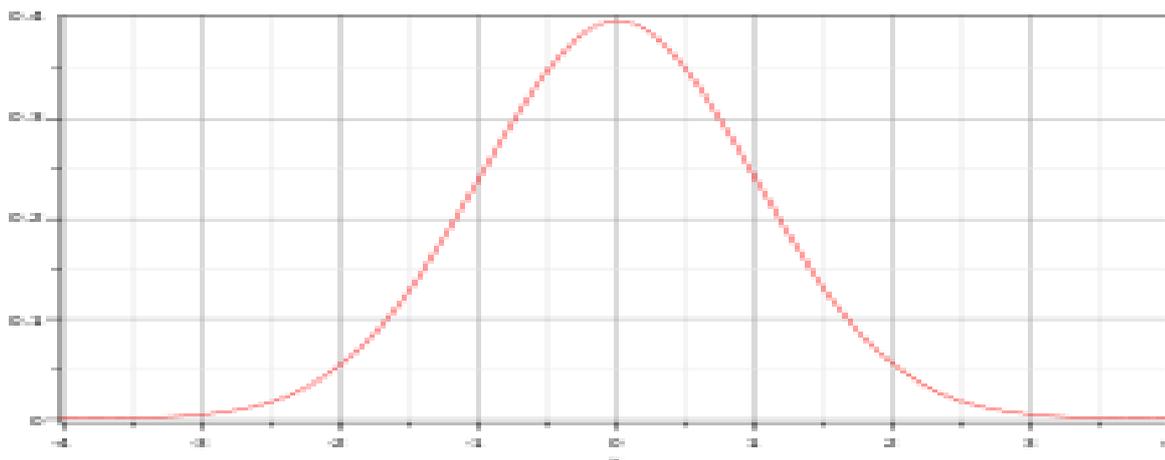


Figure III.1 : courbe de densité de probabilité de gauss.

En une distribution normale, 95% des valeurs de population se situent entre ± 2 écarts types autour de la moyenne (ou plus exactement 1.96 écart type). C'est cette valeur que l'on utilisera le plus souvent pour déterminer les intervalles de confiance bilatéraux. Aussi, 68% des valeurs de la population se situent entre ± 1 écart type autour de la moyenne, et à 99.7% les valeurs se retrouvent à ± 3 écarts types autour de la moyenne (figure III.3).

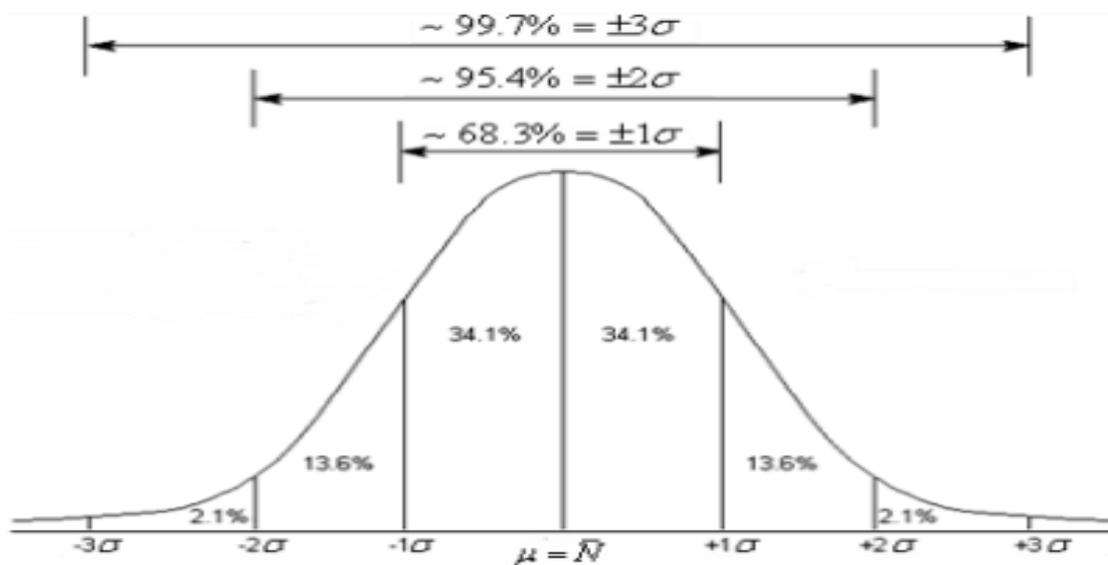


Figure III.3 : Distribution normales à différents écarts types.

Le modèle mathématique est décrit par la formule suivante :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad \text{(III.5)}$$

Avec : μ valeur vrai et σ déviation standard à n et non pas $n-1$.

Dans une distribution normale à moyenne connue μ et déviation standard σ , la proportion exacte des valeurs $f(z)$ qui se situent à l'intérieur d'un intervalle quelconque sont déterminés à partir du tableau A.1 en Annexe 2. $F(z)$ est dénommée fonction de distribution accumulative normal standard. Ces valeurs standardisées z (variable normal standardisé) ont déterminés à partir de la formule suivante :

$$Z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \quad \text{(III.6)}$$

Exemple: Pour déterminer le pourcentage des comprimés contenant moins de 243 d'aspirine à $\sigma = 5$ et $\mu = 250$, en calculant z correspondant à cet intervalle.

$$Z = \frac{243 - 250}{5} = -1.4$$

Selon le tableau A.1 le pourcentage est 8.08%

III. 6.2 La distribution log-normal:

Cette distribution apparait lorsqu'une mesure est réalisée sur chacune des séries d'exemplaires. Dans cette distribution, la fréquence est représentée par rapport au logarithme de la concentration. La concentration des anticorps dans un sérum sanguin humain présente une distribution log-normale. La courbe qui représente la fréquence en fonction de la concentration, est une courbe asymétrique (figure III.4). Aussi, la taille des particules des gouttes formées par nébulisation en spectroscopie de flamme, présente une distribution log-normale.

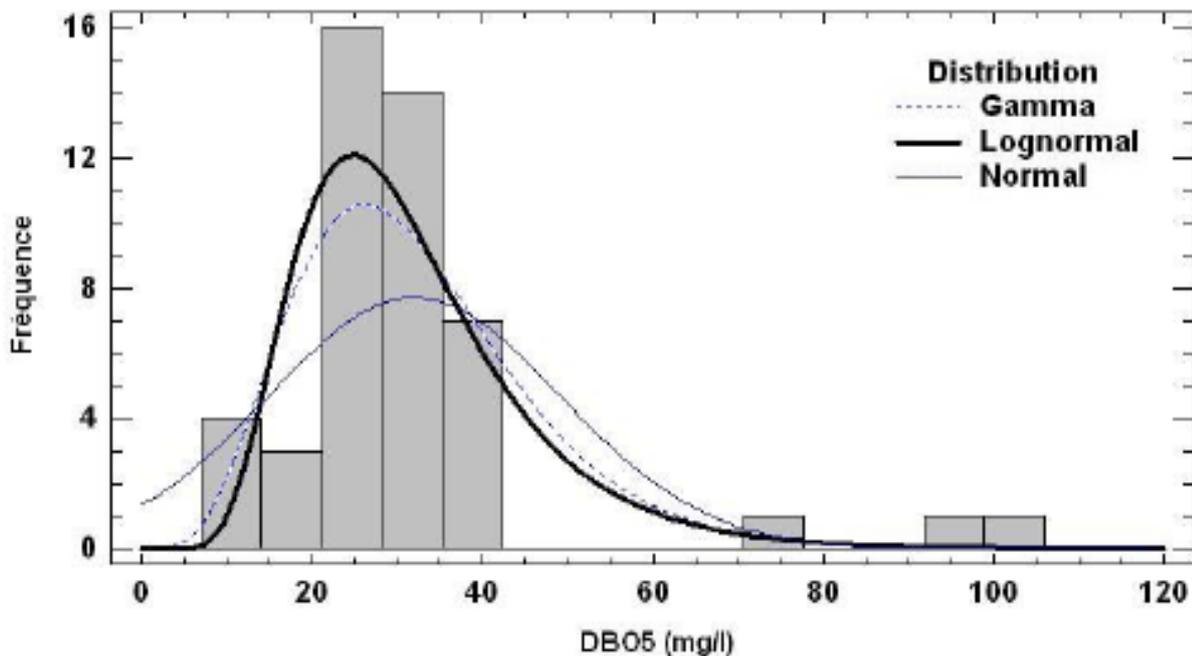


Figure III.4 : Différents types de distributions.

III. 7 Intervalle de confiance :

Défini l'intervalle dans lequel on pourra supposer d'une manière raisonnable que la valeur vraie s'y trouve. Les valeurs extrêmes de cet intervalle s'appellent **limites de confiance**. Le terme confiance implique qu'on peut affirmer à un certain degré de confiance et avec une certaine probabilité, que l'intervalle de confiance inclut la valeur vrai.

En pratique, on dispose d'une moyenne connue \bar{x} et l'on cherche l'intervalle de la valeur vrai μ dans une distribution normale à 95% des moyennes se trouvent dans l'intervalle :

$$\bar{x} - 1.96 \left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right) < \mu < \bar{x} + 1.96 \left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right)$$

III. 7.1 Limites de confiance (LC) de la moyenne pour les petits échantillons :

Quand $n < 30$ et n est généralement inférieur ou égal à 5 et supérieur à 3 :

$$LC = \bar{X} \pm \left[t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \right] \quad \text{(III.7)}$$

Le calcul des incertitudes s'effectue pour un niveau de confiance NC à 95% bilatéral (2T).

$\nu = n-1$: correspond au **degré de liberté** : nombre des résultats indépendants qui entrent dans le calcul de la déviation standard.

La valeur de t_{n-1} dépend de du grade de liberté et du niveau de confiance. Elle est lue dans le tableau A.2 de t Student. Pour des valeurs grand de n, les valeurs de t_{n-1} pour des niveaux de confiance 95% et 99% sont proches respectivement aux valeurs 1.96 et 2.58.

Exemple 1 : La détermination du contenu en ion de Sodium dans un échantillon d'urine avec une électrode sélective d'ions proportionne les résultats suivants :

102 97 99 98 101 106 mM.

Quelles sont les limites de confiance de la concentration de l'ion sodium à 99%?

Solution :

La moyenne et l'écart type sont calculés selon les formules (III.1) et (III.2), les valeurs respectives sont : 100.5 mM et 3.27 mM.

$$\nu = 6-1=5$$

A partir du tableau A.2, la valeur de $t_5^{99\%} = 4.03$

Les limites de confiance de la moyenne à 99% selon la formule (III.7):

$$100.5 \pm 4.03 \times \frac{3.27}{\sqrt{6}} = 100.5 \pm 5.4 \text{ mM}$$

Exemple 2:

En analysant le contenu en alcool dans le sang, le chimiste obtient les résultats suivants en % C_2H_5OH :

0.084 0.089 0.079

Calculer l'intervalle de confiance à 95% de niveau de confiance?

Solution:

$$\Sigma x_i = 0.252$$

$$\Sigma (x_i - x_{moy})^2 = 0.007056 + 0.007921 + 0.006241 = 0.021218$$

$$\bar{X} = 0.252/4 = 0.084\% \text{ } C_2H_5OH$$

$$s = \sqrt{\frac{0.021218 - \frac{(0.252)^2}{3}}{3-1}} = 0.005\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

$t_2 = 4.3$ selon le tableau A. 2 à 95%

$$\text{LC} = 0.084 \pm \left(\frac{4.3 \times 0.005}{\sqrt{3}} \right) = 0.084 \pm 0.012\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

III. 7.2 Limites de confiance des grands échantillons :

Pour un grand nombre échantillon les limites de confiances

$$\bar{X} \pm \left[\frac{Z S}{\sqrt{n}} \right] \quad \text{(III.8)}$$

Z dépend du grade de confiance et est déterminé à partir du tableau :

% confiance	Z
50	0.67
68	1.00
80	1.28
90	1.64
95	1.96
99	2.58
99.7	3.00
99.9	3.29

Exemple :

Déterminer les limites de confiance de la concentration de glucose 1108 mg/L chez des patients diabétiques, à 80 et 95% de niveau de confiance, si l'écart type est 19. Le nombre de mesures est 7.

Solution : Selon la formule (III.8)

$$\text{A 80\% } Z=1.28 \quad 1108 \pm \frac{1.28 \times 19}{\sqrt{7}} = 1108 \pm 9.2 \text{ mg/L}$$

$$\text{A 95\% } Z= 1.96 \quad 1108 \pm \frac{1.96 \times 19}{\sqrt{7}} = 1108 \pm 14.1 \text{ mg/L}$$

III. 7. 3 D'autres usages de la limite de confiance:

Les intervalles de confiance peuvent être utilisés comme un test pour détecter les erreurs systématiques comme le montre cet exemple:

Exemple :

On vérifie l'étalonnage d'absorbance d'un spectromètre à une longueur d'onde concrète utilisant une solution standard ayant une absorbance de 0.470. Dix mesures d'absorbance ont donné les résultats suivants : $\bar{X} = 0.461$ $s = 0.003$.

Trouvez l'intervalle de confiance à 95% de la moyenne et décidez s'il y a erreur systématique?

Solution :

à 95%: $t_9 = 2.26$

$$0.461 \pm 2.26 \times \frac{0.003}{\sqrt{10}}$$

$$0.461 \pm 0.002$$

L'intervalle de confiance n'inclue pas l'absorbance connue 0.470

Donc il y a une erreur systématique

III. 8 Distribution des mesures répétées (Histogramme):

Malgré que la déviation standard représente la mesure de dispersion d'un ensemble de résultats autour d'une valeur moyenne, ceci n'indique pas la forme de la distribution. La distribution de la population peut être représentée en fréquence d'occurrence de valeurs individuelles en fonction des valeurs eux même. Ces points sont appelés probabilité de distribution.

Exemple :

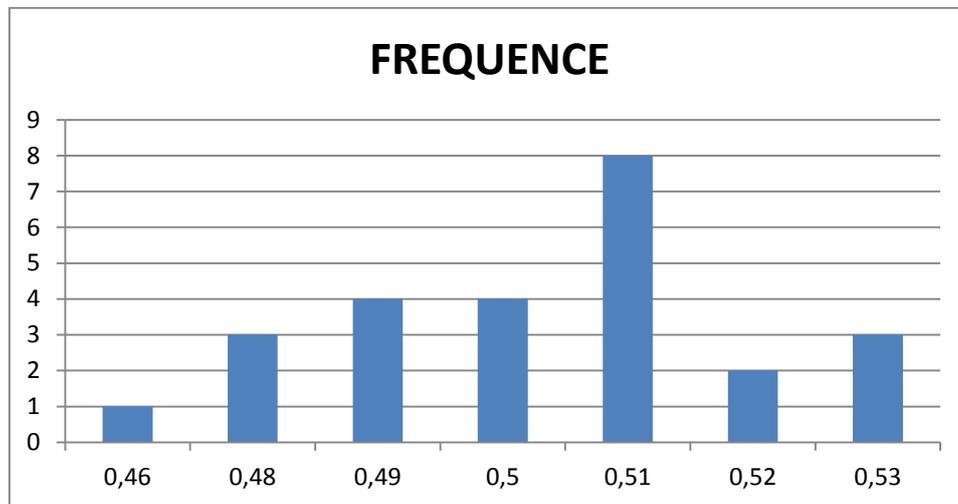
Le tableau suivant présente les résultats de 25 déterminations de la concentration de l'ion nitrate dans un échantillon d'eau en $\mu\text{g/mL}$:

0.51	0.51	0.53	0.50	0.51
0.51	0.52	0.51	0.48	0.49
0.49	0.48	0.46	0.49	0.49
0.51	0.53	0.51	0.48	0.50
0.51	0.50	0.50	0.53	0.52

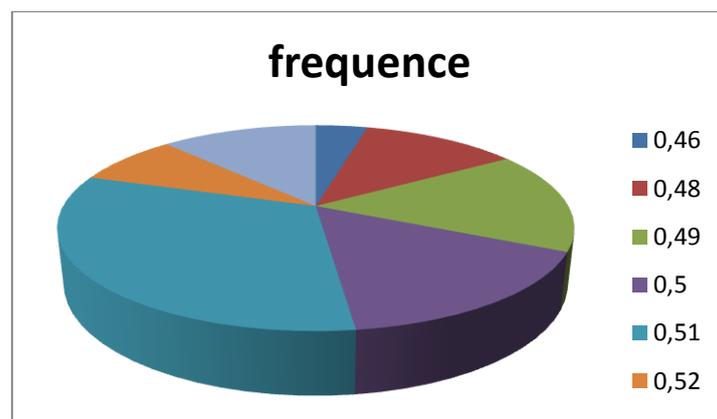
Ces résultats se résument dans un **tableau de fréquence** (Nombre de répétitions de chaque valeur) :

Concentration $\mu\text{g/mL}$	Fréquence
0.46	1
0.48	3
0.49	4
0.50	4
0.51	8
0.52	2
0.53	3

La distribution de ces résultats est mieux appréciée en faisant un **histogramme**



Ou sous forme de diagramme circulaire



EXERCICES

III.1. Pour la détermination du sélénium dans des aliments, 9 mesures ont été réalisées sur un lot de riz, les résultats obtenus en $\mu\text{g/g}$ sont les suivants :

0.07 0.07 0.08 0.07 0.07 0.08 0.08 0.09 0.08

Calculer la moyenne, l'écart type et le coefficient de variation de ces résultats ?

(*Moreno Dominguez T., Garcia Moreno C. and Mariné Font A. 1983 Analyst 108 : 505*)

III.2. La détermination du contenu en plomb dans un échantillon de sang présente les résultats suivants en ppm :

0.752 0.756 0.752 0.751 0.760

Calculer la moyenne, l'écart type, la variance et la déviation standard relative de ces résultats ?

III.3. La détermination de l'Acétaminophène en mg dans dix comprimés d'Excedrin Extra Strength Pain Reliever, donne les résultats suivants :

224.3	240.4	246.3	239.4	253.1
261.7	229.4	255.5	235.5	249.7

a) Calculer la moyenne, la médiane, l'écart type, et la variance de ces résultats ?

b) Assumant que la distribution est normale, quelle est le pourcentage des comprimés qui contiennent plus de 250 mg d'Acétaminophène par comprimé?

(*Simonian, M. H.; Dinh, S.; Fray, L. A. Spectroscopy 1993, 8(6), 37–47*).

III.4. L'analyse quantitative du chrome dans un alliage d'acier par titrage potentiométrique du Cr^{+6} avec le peroxodisulfate. Avant le titrage, l'acier est dissout dans un acide et le chrome oxydé en Cr^{+6} par le peroxodisulfate, les résultats obtenus sont les suivants en % w/w Cr :

16.968	16.922	16.840	16.883
16.887	16.977	16.857	16.728

Calculer la moyenne, l'écart type, et l'intervalle de confiance de la moyenne à 95% de niveau de confiance ?

(*Berglund, B.; Wichardt, C. Anal. Chim. Acta 1990, 236, 399–410*).

III.5. Sept mesures de pH d'une solution régulatrice proportionnent les résultats suivants :

5.12 5.20 5.15 5.17 5.16 5.19 5.15

Calculer les limites de confiance pour la valeur vrai du pH (supposant qu'il n'y a pas d'erreurs systématiques) à :

- a) 95%
- b) 99%

III.6. Dix analyses répétées de la concentration de mercure dans un échantillon de gaz commercial condensé, présentent les résultats suivants en ng mL^{-1} :

23.3 22.5 21.9 21.5 19.9 21.3 21.7 23.8 22.6 24.7

- a) Calculer la moyenne, l'écart type, déviation standard relative de ces résultats ?
- b) Quel est l'intervalle de confiance de la moyenne à 99% de niveau de confiance ?

(shafawi A., Ebdon L., Foulkes M. and Corns W. 1999 Analyst 124:185)

III.7. La concentration du plomb dans un fluide sanguin pour un échantillon de 50 enfants dans une école, proportionne une moyenne de 10.12 ng mL^{-1} et un écart type de 0.64 ng mL^{-1} .

- a) Calculer l'intervalle de confiance de la moyenne à 95% ?
- b) Quel est le nombre de d'échantillons pour réduire la longueur de l'intervalle de confiance à 0.2 ng mL^{-1} (c'est-à-dire $\pm 0.1 \text{ ng mL}^{-1}$) ?

CHAPITRE IV

LES TESTS DE COMPARAISON ET DETECTION DES VALEURS ABERRANTES

IV.1 Introduction:

Une des propriétés importantes d'une méthode analytique est quelle doit être libre des erreurs systématiques, ceci signifie que la valeur obtenue de l'analyte doit coïncider avec la valeur vraie en la comparant à la valeur d'échantillon standard. Pour décider si la différence entre la quantité mesurée et la connue sera attribuée à des erreurs aléatoires, ou pour décider si le résultat expérimental est valide ou non, on applique les tests significatifs, appelés aussi tests d'hypothèses ou de comparaison.

Les tests de comparaison sont nombreux : test de t student, test de Fisher F, test de Dixon, test de la norme ASTM (American Society for Testing Material), test de Grubbs, de Cochran, Bartlett et des statistiques robustes.

IV.2 Etapes pour conduire le test et rédiger une réponse à la question:

Pour conduire un test d'hypothèse, les étapes suivies sont les suivantes :

1. En statistique, l'hypothèse nulle postule que deux quantités observées ou plus sont les mêmes.

L'hypothèse nulle H_0 : négation sur un état expérimental.

H_0 : « Il n'y a pas de différence significative entre les variances ou les séries ou les méthodes ou les moyennes..... ».

2. L'hypothèse alternative H_1 opposée à H_0 .

H_1 : « Il y a différence significative entre les variances ou les séries ou les méthodes ou les moyennes..... ».

3. la valeur critique : valeur tabulée du test statistique V_{crit} est comparée à la valeur calculée V_{calc} .

Si $V_{calc} > V_{crit} \implies$ il existe différence significative entre les valeurs comparés

H_0 rejeté $\implies H_1$ retenue

4. Décision et conclusion.

IV.3 Comparaison d'une moyenne expérimentale avec une valeur connue (référence) :

Ce test est appliqué pour un nombre petit de résultat. Généralement la valeur limite de rejet de H_0 a une probabilité de $P=5\%$ (niveau de confiance 95% c.-à-d. 1 chance sur 20). Dans ce cas on dit que la différence est significative à 5%, alors qu'elle peut être vraie. Pour s'assurer de la justesse de la décision des niveaux de confiance plus élevés peuvent être utilisés à 99% ($P=1\%$) et 99,9% ($P=0,1\%$).

P : niveau de signification proportionne la probabilité de rejeter H_0 quand elle est vraie.

Avec l'hypothèse nulle on démontre que la méthode analytique n'est pas soumise à des **erreurs systématiques**.

1. On teste l'hypothèse nulle H_0 : « il n'y a pas de différence significative entre la valeur moyenne \bar{X} et la valeur de référence μ donc $\bar{X} = \mu$ ».

H_1 : « il y a différence significative entre la valeur moyenne \bar{X} et la valeur de référence μ donc $\bar{X} \neq \mu$ ».

2. Formuler le test statistique t :

$$t_{calc} = \frac{(\bar{X} - \mu)}{S} \sqrt{n} \quad \text{(IV.1)}$$

3. Etablir l'hypothèse alternative H_1 $\bar{X} \neq \mu$ et déterminer la région de rejet :

Quand $|t_{calc}| \geq t_{crit} \implies H_0$ rejetée donc H_1 acceptée ou retenue

La valeur critique à un niveau de signification est donnée dans le tableau A.2 des t Student.

Exercice:

Dans l'industrie nucléaire, des registres détaillés de la quantité de plutonium reçue, transporté et utilisé sont enregistrés. Chaque envoi de granulés de plutonium reçu est analysé soigneusement pour vérifier la pureté déclarée par le fournisseur. Un envoi spécifique analysé présente les résultats suivants en % :

99.93 99.87 99.91 99.86

La pureté déclarée par le fournisseur est de 99.95%. Cet envoi est-il acceptable?

Solution :

H_0 : l'envoi est acceptable $\bar{X} = \mu$

H_1 : l'envoi n'est pas acceptable $\bar{X} \neq \mu$

$$t_{calc} = \frac{(\bar{X} - \mu)}{s} \sqrt{n}$$

Xi	(Xi- \bar{X})	(Xi- \bar{X})²
99.93	0.04	0.0016
99.87	-0.02	0.0004
99.91	0.02	0.0004
99.86	-0.03	0.0009
TOTAL : 399.57	0.01	0.0033

$$\bar{X} = \frac{399.57}{4} = 99.89\%$$

$$s = \sqrt{\left(\frac{\sum (Xi - \bar{X})^2}{n-1} \right)}$$

$$s = \sqrt{\frac{0.0033}{3}} = 0.033\%$$

Le t est calculé selon la formule (IV.1) :

$$|t_{CAL}| = \frac{(99.89 - 99.95) \sqrt{4}}{0.033} = 3.64$$

Dans le tableau A.2 la valeur critique $t_3 = 3.18$ à 95% (P=0.05)

$t_{crit} < t_{calc}$ H_0 rejetée \implies l'envoi n'est pas acceptable

IV.4 F. Test de Fisher-Snedecor (comparaison des variances) :

Ce test est utilisé pour comparer les déviations standards de deux séries de résultats d'un même échantillon, d'écart types s_1 et s_2 , sont-ils ou non différents?

H_0 : il n'y a pas de différence significative entre les variances ou les écart types $s_1=s_2$.

H_1 : il y a différence significative entre les variances ou écart types $s_1 \neq s_2$.

$$F_{calc} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \geq 1 \quad \text{(IV.2)} \quad \text{avec } s_1 > s_2$$

F_{crit} est donné dans le tableau F à v_1 et v_2 grade de liberté sont n_1-1 et n_2-1

Si $F_{calc} > F_{crit}$ H_0 rejeté \implies écarts types différents

Ce test prétend vérifier si la méthode A est plus précise que la méthode B.

Exercice:

Les données du tableau suivant proportionnent la concentration du thiol en mM dans le sang chez deux malades :

Malade 1 : 1.84 1.92 1.94 1.92 1.85 1.91 2.07

Malade 2 : 2.81 4.06 3.62 3.27 3.27 3.76

$$\bar{X} = 1.921 \quad s_1=0.076$$

$$\bar{X} = 3.465 \quad s_2=0.440$$

La variance des résultats de concentration de thiol chez les deux maladies diffère-t-elle?

Solution :

H_0 : La variance des résultats de concentration de thiol chez les deux maladies ne diffère pas. $s_1= s_2$

H_1 : La variance des résultats de concentration de thiol chez les deux maladies diffère. $s_1 \neq s_2$

F_{calc} est calculé selon la formule (IV.2) :

$$F = \frac{0.440^2}{0.076^2} = 33.52 \quad \text{Calculé selon la formule (IV.2)}$$

Dans le tableau A.3 des valeurs critiques de F, le numéro de grade de liberté du dénominateur est donné dans la colonne gauche (6) et le numéro du numérateur est dans la partie supérieure (5)

$$F_{6-5} = 4.387 \quad (P=0.05)$$

$F_{calc} > F_{crit} \implies H_0$ rejeté, H_1 retenue:

La variance des résultats de concentration de thiol chez les deux maladies diffère. $s_1 \neq s_2$

IV.5 Comparaison de deux moyennes expérimentales:

Fréquemment, les chimistes doivent jugés si la différence de deux moyennes de deux lots de résultats est juste ou sujet d'erreurs. Dans d'autres cas on devrait déterminer si les deux méthodes analytiques donnent les mêmes valeurs ou si deux techniciens utilisant la même méthode obtiennent le même résultat.

L'hypothèse nulle est : « les deux méthodes proportionnent le même résultat $\bar{X}_1 = \bar{X}_2$ »

Pour décider si la différence des deux moyennes \bar{X}_1 et \bar{X}_2 est significative

$$H_0: \bar{X}_1 = \bar{X}_2$$

$$H_1: \bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$$

- **Premier cas ($s_1 = s_2$):**

Si le test Fisher indique que les s des 2 séries s_1 et s_2 ne sont pas significativement différents ($s_1 = s_2$), on calcule la variance commune S.

On calcule le test t :

$$t_{calc} = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \text{(IV.3)}$$

Avec :

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1) s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad \text{(IV.4)}$$

t a le degré de liberté $n_1 + n_2 - 2$

$t_{calc} > t_{crit} \implies H_0$ rejetée, H_1 retenue \implies il y a différence entre les moyennes

COURS ET EXERCICES DE CHIMIOMETRIE

- **Deuxième cas ($s_1 \neq s_2$):**

Quand il est peu probable que les déviations standards sont égaux $s_1 \neq s_2$ selon le test Fisher, on calcule t et le grade de liberté en prenant en considération les deux écarts types :

$$t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad \text{(IV.5)}$$

$$\text{Grade de liberté} = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1-1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2-1)}\right)} \quad \text{(IV.6)}$$

La valeur obtenue est arrondi à un nombre entier.

Si $t_{\text{crit}} < |t_{\text{calc}}| \implies H_0$ rejeté, H_1 retenue $\bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$

Exercice:

Les résultats suivants présentent la récupération de bromure ajoutée à des échantillons de végétales mesurée par chromatographie gaz liquide. La quantité de bromure de potassium fut la même.

Choux	7.8	6.7	7.7	7.9					µg/g
Tomate	7.7	8.1	7.5	7.6	6.6				µg/g

La récupération des deux légumes diffère elles significativement?

Solution :

H_0 : la récupération des deux légumes ne diffère pas significativement. $\bar{X}_1 = \bar{X}_2$

H_1 : la récupération des deux légumes diffère significativement. $\bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$

Xi	(Xi- \bar{X})	(Xi- \bar{X}) ²
7.8	0.27	0.0729
6.7	-0.83	0.6889
7.7	0.17	0.0289
7.9	0.37	0.1369
TOTAL : 30.1	-0.02	0.9276

$$\bar{X}_1 = \frac{30.1}{4} = 7.53 \mu\text{g} / \text{g}$$

$$s_1 = \sqrt{\left(\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \right)}$$

$$s_1 = \sqrt{\frac{0.9276}{3}} = 0.5560\%$$

Xi	(Xi - \bar{X})	(Xi - \bar{X})²
7.7	0.2	0.04
8.1	0.6	0.36
7.5	0.0	0.00
7.6	0.1	0.01
6.6	-0.9	0.81
TOTAL : 37.5	-0.2	1.22

$$\bar{X}_2 = \frac{37.5}{5} = 7.5 \mu\text{g} / \text{g}$$

$$s = \sqrt{\left(\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \right)}$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{1.22}{4}} = 0.5523\%$$

Pour savoir si $s_1=s_2$, le test de Fisher est appliqué:

$H_0 : s_1=s_2$.

$H_1 : s_1 \neq s_2$.

$$F = \frac{(0.5560)^2}{(0.5523)^2} = 1.014 \text{ Calculé selon la formule (IV.2)}$$

Dans le tableau des valeurs critiques de F (A.3), le numéro de grade de liberté du dénominateur est donné dans la colonne gauche (3) et le numéro du nominateur est dans la partie supérieure (4)

$$F_{3-4}=6.591 \quad (P=0.05)$$

$F_{\text{calc}} < F_{\text{crit}} \iff H_0$ retenue, donc $s_1=s_2$

Application du test t (**cas 1**): un écart type commun s est calculé selon les formules (IV. 3) et (IV. 4) :

$$s^2 = \frac{(3x(0.5560)^2 + 4x(0.5523)^2)}{(5+4-2)} = 0.3068$$

$$s=0.5539$$

$$t = \frac{(7.53 - 7.5)}{0.5539 \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{5}}} = 0.0807$$

Du tableau A.2 $t_{crit} = 2.36$ ($P=0.05$)

$t_{crit} > t_{calc} \implies H_0$ retenue

La récupération des deux légumes ne diffère pas significativement. $\bar{X}_1 = \bar{X}_2$

Exercice:

Selon les données de l'exercice IV.2:

Y a-t-il différence entre les moyennes des concentrations du thiol dans le sang des deux malades?

Solution :

L'hypothèse nulle H_0 : il n'y a pas de différence entre les moyennes des concentrations du thiol dans le sang des deux malades. $\bar{X}_1 = \bar{X}_2$

L'hypothèse alternative H_1 : il y a différence entre les moyennes des concentrations du thiol dans le sang des deux malades. $\bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$

Puisque $s_1 \neq s_2$, on applique le test t (**cas 2**) :

t_{calc} est calculé selon la formule (IV.5) :

$$t_{calc} = \frac{(3.465 - 1.921)}{\sqrt{\frac{(0.44)^2}{6} + \frac{(0.076)^2}{7}}} = 8.488$$

Degré de liberté est calculé selon la formule (IV.6) :

$$v = \frac{(\frac{0.44^2}{6} + \frac{0.076^2}{7})^2}{\frac{0.44^4}{6^2 \times 5} + \frac{0.076^4}{7^2 \times 6}} = 51.04$$

La valeur critique $t_{crit} = 2.0086$ ($P=0.05$)

$t_{calc} > t_{crit}$

H0 rejetée \implies il y a différence entre les moyennes des concentrations du thiol dans le sang des deux malades. $\bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$

IV.6 Comparaison couplée de deux méthodes analytiques (t test couplés) :

Ce test est généralement utilisé dans les études cliniques et environnementales, ou les résultats comparés proviennent d'un lot d'échantillon constitué à partir de plusieurs populations.

H₀ : il n'y a pas de différence significative entre les deux méthodes expérimentales.

H₁ : il y a de différence significative entre les deux méthodes expérimentales.

Calcul de :

$$t_{calc} = \frac{|\bar{d}| \sqrt{n_p}}{s_d} \quad (\text{IV.7})$$

Avec n_p nombre de paires s_d écart type des différences

$|\bar{d}|$: moyenne des différences

Grade de liberté: n-1

Si t_{calc} > t_{crit} \implies H₀ rejeté

Exercice:

Une nouvelle méthode de spectroscopie atomique de flamme est comparée à une méthode standard de colorimétrie recommandée pour la détermination de l'antimoine dans l'atmosphère. Pour des échantillons d'atmosphère urbains, les résultats obtenus sont les suivants:

Echantillon	Méthode standard	Méthode nouvelle
1	25.0	22.2
2	19.5	19.2
3	16.6	15.7
4	21.3	20.4

Les résultats des deux méthodes sont-ils significativement différents?

Solution :

H_0 : Les résultats des deux méthodes ne sont pas significativement différents. $\bar{X}_1 = \bar{X}_2$

H_1 : il y a différence significative entre les deux méthodes. $\bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$

Le test t couplé est appliqué et la différence de pair d est calculée.

Echantillon	Méthode standard	Méthode nouvelle	Différence des paires (d)	$d_i - \bar{d}$	$(d_i - \bar{d})^2$
1	25.0	22.2	2.8	1.6	2.56
2	19.5	19.2	0.3	-0.9	0.81
3	16.6	15.7	0.9	-0.3	0.09
4	21.3	20.4	0.9	-0.3	0.09
Total					3.55

$$|\bar{d}| = 1.2 \quad s_d = \sqrt{\left(\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n_d - 1} \right)} \quad s_d = \sqrt{\frac{3.55}{3}} = 1.09 \quad n_d = 4$$

$$t_{\text{calc}} = \frac{1.2\sqrt{4}}{1.09} = 2.20$$

À partir du tableau A.2 et à $P=0.05$: $t_{3 \text{ crit}} = 3.18$

$t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$ H_0 retenue H_1 : rejetée

Les deux méthodes présentent des résultats similaires.

IV.7 Détection des valeurs aberrantes (Outliers) :

Il peut arriver, au cours d'une expérimentation qu'un des résultats semble s'écarter des autres. Trop souvent, cette valeur est éliminée en la considérant comme aberrante. Or, il peut être faux de procéder ainsi sans vérification préalable. La bonne attitude est d'essayer de retrouver la cause de la valeur aberrante (erreur de lecture, faute de calcul, etc), et de recourir à un test statistique qui permet de justifier son l'élimination. Ces erreurs grossiers sont appelés aussi outliers. Leur rejet ou préservation peuvent influencer la valeur moyenne et l'écart type. Devrait-on les conserver ou chercher une méthode statistique pour décider leur rejet ou non?

IV.7.1 Test de Dixon (Q test) :

Ce test est appliqué sur les petits échantillons entre 3 et 7 mesures. Il évalue la mesure suspecte en comparant la différence entre elle et la mesure la plus proche en valeur.

$$Q_{calc} = \frac{|valeur\ suspect - valeur\ plus\ proche|}{|valeur\ plus\ grande - valeur\ la\ plus\ petite|} \quad (IV.8)$$

Qcrit pour P=0.05 est déterminé à partir du tableau A.4

Si $Q_{calc} > Q_{crit} \implies$ La valeur suspecte est rejetée, donc anormale

Les calculs seront refaits en éliminant cette valeur anormale du lot de donnée.

Exercice:

On obtient les valeurs suivantes des concentrations de nitrate en mg/L dans un échantillon d'eau de rivière :

0.405 0.409 0.401 0.380

- a) La dernière valeur est-elle suspecte ? Doit-on la rejeter?
- b) Si on ajoute 3 nouvelles mesures : 0.395 0.412 0.406
Doit-on maintenir la mesure suspecte 0.380?

Solution :

- a) Q est calculé selon la formule (IV.8) :

$$Q_{calc} = \frac{|0.380 - 0.401|}{|0.409 - 0.380|} = 0.724$$

Du tableau A.4 pour une taille d'échantillon n=4 :

Qcrit=0.831 (P=0.05)

$Q_{calc} < Q_{crit} \implies$ la valeur suspecte est retenue, donc non anormale.

- b) $Q_{calc} = \frac{|0.380 - 0.395|}{|0.412 - 0.380|} = 0.469$

- c) Du tableau A.4 pour une taille d'échantillon n=7 :

Qcrit = 0.570

$Q_{\text{calc}} < Q_{\text{crit}} \implies$ valeur suspecte est retenue, donc non anormale.

IV.7.2 TEST DE GRUBBS:

Ce test est préféré à celui de Dixon par la norme ISO. Il inclut l'écart type et la moyenne selon la formule :

$$G = \frac{|valeur\ suspecte - \bar{X}|}{s} \quad (\text{IV.9})$$

S se calcule tout en incluant la valeur suspecte

G_{crit} est déterminé à partir du tableau A.5

Si $G_{\text{calc}} > G_{\text{crit}} \implies$ la mesure suspecte est anormale

Exercice:

Appliquer le test de Grubbs à l'exemple précédent, aux premières quatre valeurs.

$$\bar{X} = 0.399 \quad s = 0.013$$

G est calculé selon la formule (IV.9) :

$$G = \frac{|0.380 - 0.399|}{0.013} = 1.462$$

$$G_{\text{crit}}(P=0.05) = 2.02 \quad n=7$$

$G_{\text{calc}} < G_{\text{crit}} \implies$ la valeur suspecte n'est pas anormale

Par contre si on la rejette, l'écart type devient $s=0.004$, et la précision est meilleure.

IV.7.3 Test de valeurs suspectes:

X! C'est un test simple et rapide, c'est toute valeur en dehors de l'intervalle :

$$[\bar{X} - 2s, \bar{X} + 2s] \quad (\text{IV.10})$$

Exercice :

Pour les mesures suivantes :

5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 6.5

Calculer la moyenne, l'écart type et la valeur suspecte.

Solution :

$$\bar{X} = 5.557 \quad s = 0.435 \quad \text{DSR} = 7.8\% \quad \bar{X} - 2s = 4.686 \quad \bar{X} + 2s = 6.428$$

La valeur 6.5 n'appartient pas à l'intervalle \implies donc elle est considérée comme anormale

EXERCICES

IV.1. Une nouvelle procédure pour la détermination du pourcentage de sulfure dans du kérosène a été testé sur un échantillon de concentration connue 0.123%S. Les résultats obtenus sont:

0.112 0.118 0.115 0.119

Y a-t-il des erreurs dans la méthode à 95% de niveau de confiance?

IV.2. L'analyse d'un échantillon de calcite, donne les résultats suivant de pourcentage de CaO :

55.95 56.00 56.04 56.08 56.23

Cette dernière valeur peut-elle être considérée comme aberrante?

IV.3. Une nouvelle méthode électrochimique a été développée pour l'analyse quantitative rapide d'un antibiotique (monensin). La méthode standard d'analyse basé sur le test d'activité microbiologique est lent et plus difficile. Des échantillons ont été pris de la cuve de fermentation à différent intervalles de temps, et la concentration du monensin en ppt a été déterminée utilisant les deux méthodes :

échantillon	Méthode Microbiologique	Méthode Electrochimique
1	129.5	132.3
2	89.6	91.0
3	76.6	73.6
4	52.2	58.2
5	110.8	104.2
6	50.4	49.9
7	72.4	82.1
8	141.4	154.1
9	75.0	73.4
10	34.1	38.1
11	60.3	60.1

Déterminer s'il y a différence entre les résultats des deux méthodes ?

IV.4. Un échantillon pesé donne les résultats suivants :

3.067 3.049 3.039 2.514 3.048 3.079 3.094 3.109 3.102

Peut-on considérer la valeur 2.514 comme valeur aberrante à $P=0.05$?

IV.5. L'utilisation d'isotopes radioactifs pour la détermination d'âge des sédiments recueillis à partir du bas de Lacs et estuaires, a permis par analyse du ^{208}Po de donner les résultats suivants en dpm:

77.09 75.37 72.42 76.84 77.84 76.69 78.03 74.96 77.54
76.09 81.12 75.75

Cette méthode a été vérifiée par l'analyse d'un standard dont la l'activité est 77.5 dpm?

IV.6. La récupération du Bromure ajouté à des échantillons de contenu végétal a été mesurée par une méthode de chromatographie gaz-liquide. La quantité de bromure potassique ajoutée à chaque type de végétal est la même. Les résultats obtenus sont en $\mu\text{g g}^{-1}$:

Tomate	777	790	759	790	770	758	764
Concombre	782	773	778	765	789	797	782

- Vérifier si la récupération dans les deux végétaux a des variances qui diffèrent significativement?
- Vérifier si les deux moyennes de récupération sont significativement différentes?

IV.7. Les résultats de la concentration de la norépinephrine en $\mu\text{mol g}^{-1}$ de créatinine, dans l'urine de jeunes patients est représentée dans le tableau suivant :

Homme	0.48	0.36	0.20	0.55	0.45	0.46	0.47	0.23
Femme	0.35	0.37	0.27	0.29				

Y a-t-il différence de concentration de norépinephrine chez les deux sexes?

IV.8. Une expérience a été réalisée pour déterminer la capacité de la filtration sur l'élimination de certains composants insolubles par détermination du phosphore par spectrophotométrie. Six différents échantillons ont été analysés, chaque échantillon divisé en deux portions, la première filtrée et la deuxième non filtré. Les résultats obtenus sont les suivants :

Portion	filtrée	non filtrée
A	37.1	35.2
B	26.4	26.0
C	26.2	25.7
D	33.2	32.8
E	24.3	24.7
F	34.7	33.1

Les échantillons filtrés ont-ils d'effet sur les résultats ?

IV.9. Un densimètre est utilisé pour la détermination du contenu d'alcool % dans des échantillons.

Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous. La valeur certifiée en % alcool est de 40.1% v/v.

40.3 40.2 40.1 40.2 40.0 40.1 40.3 40.1 40.0 40.2

Y a-t-il de différence entre la valeur certifiée et les résultats obtenus à 95% ?

IV.10. Deux solutions de méthyl orange propan-2-ol/eau dilués ont été préparés selon deux modes opératoires différents et mesurés par spectrophotométrie à une longueur d'onde 473 nm. Les résultats obtenus sont les suivants :

Mode opératoire 1 0.299 0.297 0.298 0.296 0.297 0.298

Mode opératoire 2 0.304 0.305 0.304 0.302 0.304 0.305

Y a-t-il différences entre les moyennes et les écarts types des deux absorbances utilisant les deux modes opératoires à 95% ?

IV.11. Une méthode d'absorption atomique à flamme pour déterminer l'antimoine dans l'atmosphère urbain, est comparée à une méthode colométrique standard. Les résultats obtenus sont les suivants en mg/ m³ :

Absorption atomique 22.2 19.2 15.7 20.4 19.6 15.7

Méthode standard 25.0 19.5 16.6 21.3 20.7 16.8

Les résultats des deux méthodes sont-ils significativement différents?

IV.12. Les mesures représentées dans le tableau suivant proportionnent la concentration du thiol mM dans le sang de deux personnes dont le premier normal et le deuxième souffrant d'arthrites rhumatoïde.

Normal :	1.84	1.92	1.94	1.92	1.85	1.91	2.07
Arthrites :	2.81	4.06	3.62	3.27	3.27	3.76	

Vérifier que 2.07 n'est pas une valeur anormale pour le groupe normal.

IV.13. Appliquer le test de Grubbs pour savoir si la valeur 7.388 doit être rejetée ou retenue dans le lot des données suivantes : 7.295 7.284 7.388 7.292

CHAPITRE V

METHODES DE CALIBRATION

(ETALONNAGE)

V.1 Introduction :

La **calibration ou étalonnage** est une étape importante dans l'analyse. Elle détermine la relation entre le signal mesuré (réponse analytique : absorbance, hauteur de pic, aire de pic,...) et la concentration de l'analyte en utilisant des étalons chimiques. Toutes les méthodes analytiques requièrent une calibration avec des étalons chimiques, sauf les méthodes gravimétriques et certaines méthodes coulométriques.

Le technicien prend une série de matériel de concentrations connues d'analytes (étalons) qui couvrent l'intervalle de concentration requis, les mesurent dans l'instrument analytique dans les mêmes conditions que l'échantillon. La valeur d'un blanc dans la courbe d'étalonnage est inclut. Cette valeur ne sera pas généralement zéro, puisqu'elle est soumise à des erreurs comme les autres points d'étalonnage.

Une fois établit la droite d'étalonnage, la concentration de l'analyte est déterminée par interpolation. La réponse de l'instrument est représenté sur l'axe des (y) et la concentration des étalons sur l'axe (x). L'erreur dans la préparation des étalons est estimée inférieure à 0.1%, alors que l'erreur dans la réponse de l'instrument est estimée entre 2-3% ou plus.

La droite d'étalonnage s'écrit :

$$y = a + bx \quad (\text{V.1})$$

b : pente de la droite

a: ordonnée à l'origine

Dans ce chapitre n on ne traitera que la régression linéaire qui concerne les fonctions linéaires.

V. 2 Définition de la régression :

La régression est la méthode la plus élémentaire pour la modélisation linéaire des fonctions. A partir d'un ensemble de valeurs expérimentales représentées par des points sur un graphique, on cherche à calculer la courbe qui reproduit le mieux les variations de la grandeur à étudier, c'est-à-dire celle qui passe par tous les points ou les plus proche possible.

Expérimentalement, à chaque valeur x_i de X_i , on obtient une valeur Y_i entachée à l'erreur expérimentale ϵ_i , donc en réalité on a :

$$Y_i = b_1 X_i + b_0 + \epsilon_i$$

A cause de cette erreur, graphiquement on ne va pas obtenir des points idéalement alignés, mais un nuage de points plus ou moins écartés de cette droite idéale.

V. 3 Méthode des moindres carrés:

Il s'agit de rechercher une droite qui s'ajuste le mieux possible au nuage des points, et qui minimise les déviations en direction de y entre les points expérimentaux et les calculés dans la droite. Certaines déviations seront positives et d'autres négatives (**résidus de y**).

Parmi les droites possibles, on choisit celle qui rend minimale la somme des carrés des écarts des valeurs observés.

Ainsi l'**erreur résiduelle** est la **différence** entre la valeur **expérimentale** et la **valeur prédite** par l'équation de régression. Parmi toutes les droites possibles, on retient celle qui rend minimale la somme des carrés des résidus (figure V.1).

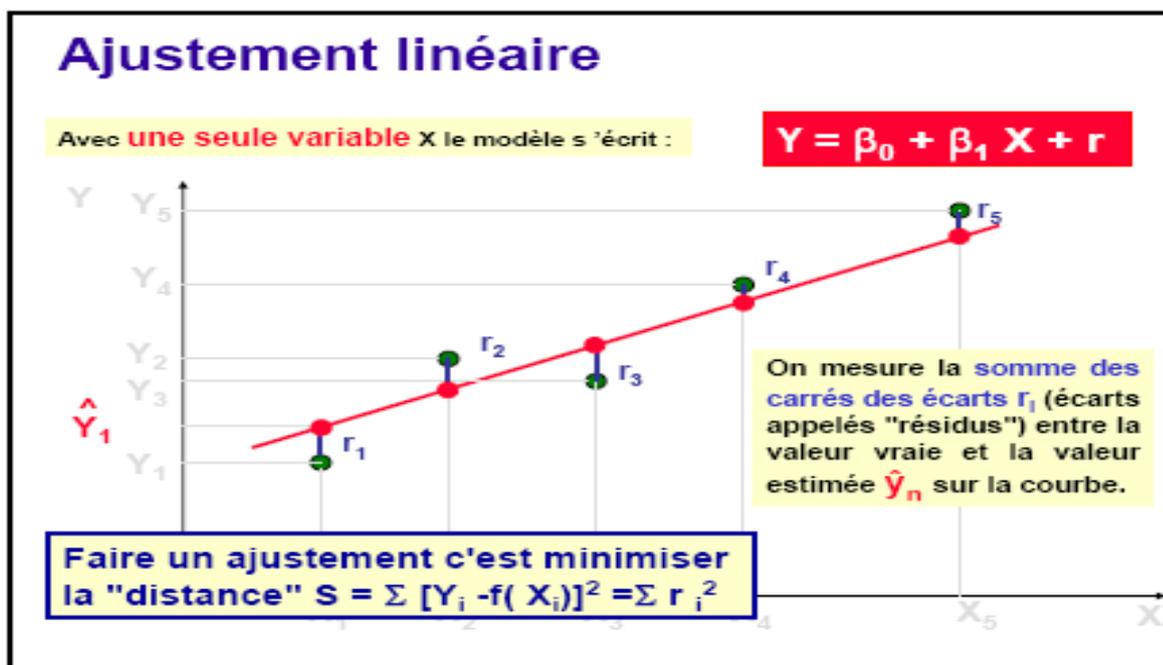


Figure V.1 : modèle d'ajustement linéaire

V. 3.1 Détermination de la droite de régression :

La droite des moindres carrées recherchée est établie selon les formules (V.2) et (V.3):

$$\text{Pente : } b = \frac{\sum \{(xi - \bar{x})(yi - \bar{y})\}}{\sum (xi - \bar{x})^2} \quad (\text{V.2})$$

$$\text{L'ordonnée à l'origine : } a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (\text{V.3})$$

V. 3.2 L'erreur dans la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression:

L'erreur aléatoire par rapport à y est calculée selon la formule (V.4) :

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (yi - \hat{y})^2}{n - 2}} \quad (\text{V.4})$$

\hat{y} (Résidus) : les points calculés sur la droite de régression à partir des x correspondants.

L'erreur de la pente est calculée selon la formule (V.5) :

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum (xi - \bar{x})^2}} \quad (\text{V.5})$$

L'erreur de l'ordonnée à l'origine est calculée selon la formule (V.6) :

$$s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum (xi - \bar{x})^2}} \quad (\text{V.6})$$

$s_{y/x}$ est calculée selon la formule (V.4).

V. 3. 3 Les limites de confiances de la pente et l'ordonnée à l'origine:

La limite de confiance de la pente est déterminée selon la formule (V.7) :

$$b \pm t_{n-2} s_b \quad (\text{V.7})$$

S_b est calculé selon la formule (V.5)

t est déterminé du tableau A.2 à $n-2$ degré de liberté à un niveau de confiance donné.

La limite de confiance de l'ordonnée à l'origine est déterminée selon la formule (V.8) :

$$a \pm t_{n-2} S_a \quad (\text{V.8})$$

S_a est calculé selon la formule (V.6)

t est déterminé du tableau A.2 à $n-2$ degré de liberté à un niveau de confiance donné.

V. 3. 4 Calcul de la concentration de l'analyte et son erreur aléatoire:

La concentration de l'analyse est déduite par interpolation du signal de l'analyte à partir de la droite de régression.

L'erreur associée à la concentration x_E déterminée à partir du signal mesuré y_E par la formule (V.9) :

$$s_{x_E} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_E - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{V.9})$$

Avec m : nombre de lectures de y_E

n : nombre de répliques.

V. 3. 5 Limite de détection (LD):

La limite de détection est plus petite concentration détectable, qui donne un signal significativement différent du signal du blanc ou du bruit de fond. Elle est calculée selon la formule (V.10) :

$$LD = y_B + 3s_B \quad (\text{V.10})$$

Avec y_B : signal du blanc s_B : écart type du blanc

V. 3. 6 Limite de quantification :

La limite de quantification est la plus petite concentration pouvant être quantifiée. Elle est recommandée par le comité de chimie analytique environnementale. La formule (V.11) permet de

calculer cette valeur limite.

$$LQ = y_B + 10s_B \quad (\text{V.11})$$

V. 3. 7 Coefficient de corrélation r :

Le coefficient de corrélation permet d'estimer la bonté de l'ajustement des points de la droite. Il est calculé selon la formule (V.12).

$$r = \frac{\sum \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sqrt{\left[\sum (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum (y_i - \bar{y})^2 \right]}} \quad (\text{V.12})$$

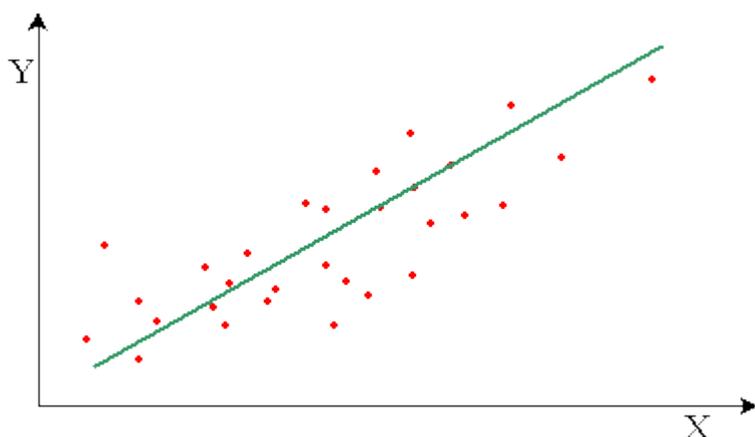
r doit être compris : $-1 \leq r \leq +1$

- $r = -1$ décrit une corrélation parfaite négative, tous les points expérimentaux se retrouvent sur une droite de pente négative.

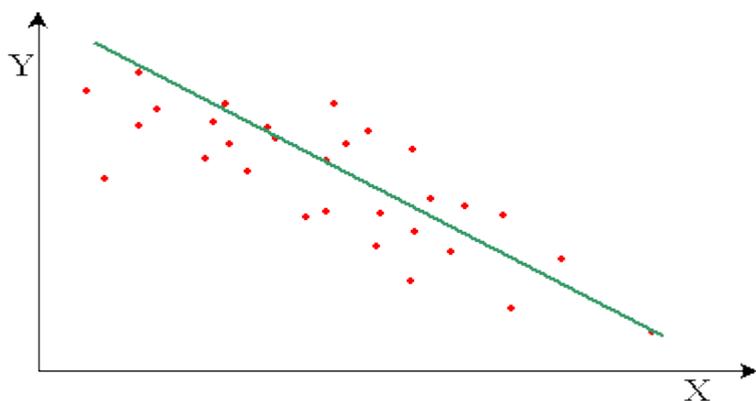
- $r = +1$ décrit une corrélation parfaite positive, tous les points expérimentaux se retrouvent sur une droite de pente positive.

- $r = 0$: il n'y a pas de corrélation entre x et y (figure V.2).

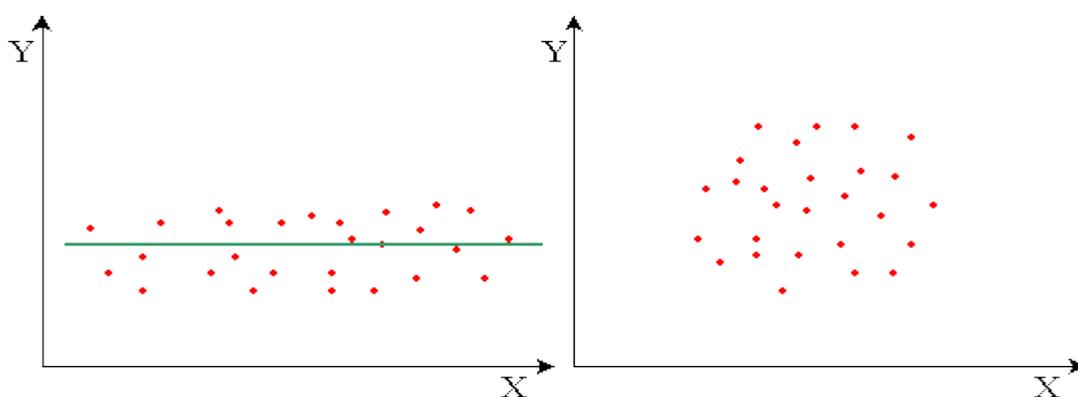
En pratique les graphes de calibration proportionnent $r > 0.99$ et peu commun $r < 0.90$.



a) corrélation positive



b) corrélation nulle



c) corrélation nulles

Figure V.2 : types de corrélations.

Exercice :

La relation linéaire entre l'absorbance et la concentration de MnO_4^- peut être déterminé pour quantifier le contenu en Mn dans un échantillon d'acier. La droite d'étalonnage obtenue est la suivante :

Quantité de Mn (mg)	réponse de l'instrument
1.0	0.060
2.0	0.140
3.3	0.217
5.3	0.331

- Etablir la droite de régression et les erreurs associées à la pente et l'ordonnée à l'origine.
- Si la réponse de l'échantillon est 0.250 quelle est sa concentration et son erreur associée, si cette valeur est la moyenne de 3 valeurs?
- calculer le coefficient de corrélation

COURS ET EXERCICES DE CHIMIOMETRIE

x_i Qté de Mn (mg)	y_i (réponse de l'instrument)
1.0	0.060
2.0	0.140
3.3	0.217
5.3	0.331

Solution :

x_i	x_i^2	y_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	\hat{y}_i	$y_i - \hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
1.0	1	0.060	-1.9	3.61	-0.127	0.0161	0.2413	0.0692	0.0092	$8.46 \cdot 10^{-5}$
2.0	4	0.140	-0.9	0.81	-0.047	0.0022	0.0423	0.1312	0.0088	$7.74 \cdot 10^{-5}$
3.3	10.89	0.217	0.4	0.16	0.030	0.0009	0.012	0.2118	0.0052	$2.7 \cdot 10^{-5}$
5.3	28.09	0.331	2.4	5.76	0.144	0.0207	0.3456	0.3358	-0.0048	$2.3 \cdot 10^{-5}$
Total	43.98	0	0	10.34	0	0.04	0.6412			21.210^{-5}

$$\bar{x} = 2.9 \text{ mg} \quad \bar{y} = 0.187$$

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 10.34 \quad \sum \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\} = 0.6412$$

La pente b selon la formule (V.2) : $b = 0.6412 / 10.34 = 0.062$

L'ordonnée à l'origine a selon la formule (V.3) : $a = 0.187 - (0.062 \times 2.9) = 0.0072$

L'équation de la droite de régression : $y = 0.062x + 0.0072$

Les erreurs de la pente et l'ordonnée à l'origine selon les formules (V.4) (V.5) (V.6) :

$$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = 21.2 \cdot 10^{-5}$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{21.2 \cdot 10^{-5}}{2}} = 0.0103$$

$$s_b = \frac{0.0103}{\sqrt{10.34}} = 0.0032$$

$$s_a = 0.0103 \sqrt{\frac{43.98}{4 \times 10.34}} = 0.0106$$

Les limites de confiance selon les formules (V.7) (V.8) : $t_5 = 2.57$ à 95%

Limite de confiance : $b = 0.062 \pm (2.57 \times 0.0032) = 0.062 \pm 0.0082$

$a = 0.0072 \pm (2.57 \times 0.0106) = 0.0072 \pm 0.0272$

b) Concentration de l'échantillon :

$$y_E = 0.062 x_E + 0.0072 \quad \text{avec } y_E = 0.250$$

$$x_E = (y_E - 0.0072) / 0.062$$

$$x_E = (0.250 - 0.0072) / 0.062$$

$$x_E = 3.92 \text{ mg}$$

Erreur de la concentration : calculée à partir de la formule (V.9)

$$S_{x_E} = \left(\frac{0.0103}{0.0072} \right) \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{4} + \frac{(0.250 - 0.187)^2}{(0.0072)^2 \cdot 10.34}} = 4.04$$

c) Le coefficient de corrélation calculé à partir de la formule (V.12):

$$r = \frac{0.6412}{\sqrt{10.34 \times 0.04}} = 0.9970$$

V.4 Méthode d'addition standard :

En établissant une droite d'étalonnage, on suppose qu'il n'y a pas d'effet matrice (augmentation ou diminution du signal d'analyte en présence d'autres composants). Alors que dans plusieurs cas l'intensité du signal d'analyte est affectée par la composition de la matrice, la température ou autres facteurs. Pour solutionner ce problème, la méthode d'addition standard est l'une des solutions. Il s'agit de la préparation d'un échantillon pareil à celui à analyser mais qui ne contient pas d'analyte, à laquelle on ajoute une concentration connue d'analyte pour avoir un étalon.

Etant difficile de trouver tel étalon, des quantités de solutions standards sont ajoutées à l'échantillon. Ces standards externes doivent posséder la forme chimique identique à celle de l'analyte (l'état d'oxydation, isomérisation). Cette méthode est utilisée surtout en absorption, en émission atomique et en électrochimie. A des solutions égales d'échantillon sauf une, on ajoute des quantités connues et différentes d'analyte tous diluées aux mêmes volumes, et mesurés dans l'appareil de mesure.

La valeur négative extrapolée sur l'axe x à y=0, correspond à la quantité d'analyte dans l'échantillon $\mathbf{X_E = a / b}$, étant elle-même sujet à des erreurs (figure V.3). Six points au moins sont utilisés généralement.

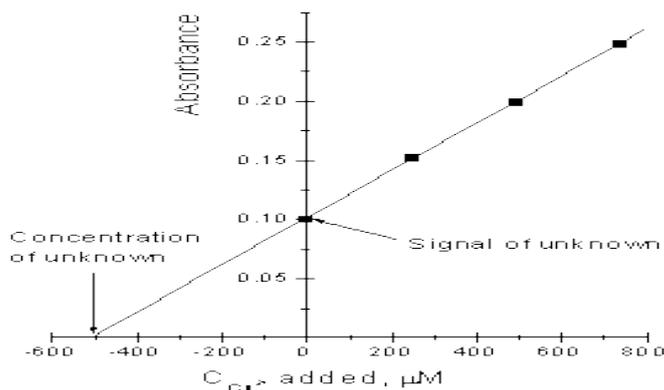


Fig.1. Determination of Cu²⁺ by the method of standard additions

Figure V.3 : droite d'étalonnage en addition standard

L'écart type de cette valeur extrapolée s_{xE} est calculée selon la formule V.13:

$$s_{xE} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{V.13})$$

La limite de confiance est déterminée selon la formule figure V.14:

$$x_E \pm t_{n-2} s_{xE} \quad (\text{V.14})$$

Exercice :

La concentration de plomb dans un échantillon de déchets photographiques a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique par la méthode d'addition standard, les résultats sont les suivants :

Ag ajouté μg ml⁻¹	0	5	10	15	20	25	30
absorbance	0.32	0.41	0.52	0.60	0.70	0.77	0.89

Déterminer la concentration de plomb dans l'échantillon et les limites de confiance à 95% ?

Selon les formules V.1 et V.2: $a=0.3218$ et $b=0.0186$

$$X_E = a / b = 0.3218 / 0.0186 = 17.3 \mu\text{g mL}^{-1}$$

COURS ET EXERCICES DE CHIMIOMETRIE

$$S_{y/x}=0.01094 \quad \bar{y}=0.6014 \quad \Sigma(x_i-\bar{x})^2=700$$

Selon la formule V.13: la valeur de $S_{XE}=0.749$

Les limites de confiances selon la formule V.14 : $17.3 \pm 2.57 \times 0.749$ donc: $17.3 \pm 1.9 \mu\text{g mL}^{-1}$

Le coefficient de corrélation est calculé par la formule V.12 :

$$r = \frac{216.2}{\sqrt{112 \times 418.28}} = \frac{216.2}{216.44} = 0.9989$$

L'inconvénient de cette méthode est que chaque échantillon exige sa propre droite de calibration, contrairement aux calibrations conventionnelles une droite de calibration peut servir pour la détermination de plusieurs analytes et plusieurs échantillons. En plus de l'usage de quantités importantes d'échantillons, l'usage d'extrapolation dans cette méthode la rend moins précise.

EXERCICES

V.1 L'ion sulfate est déterminé dans l'eau par turbidimétrie. L'étalonnage est réalisé avec des étalons de Na₂ SO₄. Les résultats sont les suivants :

[SO ₄ ²⁻] mg L ⁻¹	Lecture turbidimètre
0	0.06
5	1.48
10	2.28
15	3.98
20	4.61

Déterminer la droite de régression et le coefficient de corrélation?

V.2 Une procédure commune pour la détermination de protéine par un essai colorimétrique de Bradford. Dans cette méthode le colorant s'unit à la protéine et sa couleur change en bleu. L'intensité de la couleur est proportionnelle à la quantité de la protéine présente :

Protéine (µg):	0.00	9.36	18.72	28.08	37.44
Absorbance à 595nm :	0.466	0.676	0.883	1.086	1.280

1. Par la méthode de minimum carré, déterminer la meilleure droite qui passe par tous les points.
2. Calculer les limites de confiances de la pente et l'ordonnée à l'origine.
3. Un échantillon problème de protéine donne l'absorbance 0.973. Calculer la quantité de protéine présente dans l'échantillon et sa déviation standard.

V.3 L'analyse d'un ensemble de solution patron de plomb par spectrométrie d'absorption atomique présente les résultats suivants :

[Pb] ng/ml	0	5	10	15	20	25	30
Absorbance	0.003	0.127	0.251	0.390	0.498	0.625	0.763

1. Déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage
2. Estimer les limites de confiances des concentrations de plomb que proportionne une absorbance de : a) 0.456 en une seule réplique.
b) un échantillon donnant les valeurs : 0.308 0.314 0.347 0.312.
3. Déterminer la limite de détection.

V.4 Une droite d'étalonnage est préparée pour la détermination colorimétrique du phosphore dans les urines, en faisant réagir des solutions standards de Phosphate avec le Molybdène (VI) et réduisant le complexe de d'acide phosphomolibdique pour produire le bleu caractéristique. A est l'absorbance mesurée.

A partir des résultats suivants déterminer la droite de régression et calculer la concentration de phosphore dans l'urine :

P (ppm)	A
1	0.205
2	0.410
3	0.615
4	0.820
Echantillon d'urine	0.625

V.5 La concentration de l'ion sulfate dans l'eau peut être déterminée par mesure de turbidité obtenue par excès de BaCl_2 ajouté à l'échantillon. L'étalonnage a été réalisé avec une série de solutions standards Na_2SO_4 . Les résultats sont les suivants :

$[\text{SO}_4^{2-}]$ mg/L	Lecture turbidimètre
0	0.06
5	1.48
10	2.28
15	3.98
20	4.61

1. Calculer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression.
2. Calculer la concentration de sulfate dans l'échantillon donnant une lecture de turbidimètre 2.84 moyenne de six lectures.

COURS ET EXERCICES DE CHIMIOMETRIE

V.6 La détermination du glucose dans le sérum de sang donne les résultats suivants :

Concentration glucose (mM)	Absorbance
0	0.002
2	0.150
4	0.294
6	0.434
8	0.570
10	0.704

- Par la méthode des moindres carré calculer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression.
- calculer leurs écarts types
- déterminer les intervalles de confiance de la pente et l'ordonnée à l'origine à 95%
- l'échantillon de sérum donne une absorbance 0.350, quelle est sa concentration ?

V.7 La détermination d'une concentration d'un analyte a été réalisée par addition standard. A 5 ml d'échantillon, et des volumes croissants de 600 ppb d'étalons analytes ont été ajoutés. Les résultats obtenus sont les suivants :

Volume additionné (ml)	signal (unité arbitraire)
0.0	0.119
0.1	0.231
0.2	0.339
0.3	0.442

- Etablir la droite d'étalonnage par régression linéaire.
- Déterminer la concentration de l'analyte et son intervalle de confiance à 95%.

V.8 La détermination chromatographique de l'isooctane dans un mélange d'hydrocarbure présente les résultats suivants :

Moles isooctane xi (%)	Aire de pic yi
0.352	1.09
0.803	1.78
1.08	2.60
1.38	3.03
1.75	4.01

1. Etablir la droite de régression.
2. Calculer le pourcentage de moles d'isooctane dans le mélange si l'aire de pic est 2.65.
3. Calculer l'écart type correspondant à cette concentration.
4. Calculer l'écart type correspondant à cette concentration, si cette valeur est la moyenne de 4 mesures.

BIBLIOGRAPHIE

Fundamentals of analytical chemistry eighth edition Skoog/West/Holler/Crouch.

Principios de analisis instrumental douglas skoog F.James Holler, Stanley R.Crouch, Sexta edición 2008.

Estadística y quimiometria para quimica analitica James Miller and Jane Miller cuarta edicion.

Modern analytical chemistry David Harvey 2000.

Handbook of Chemometrics and Qualimetrics : Part A, 3 ed., Elsevier, Amsterdam. D.L Massart et al. (2003).

Practical statistics for the analytical scientist 2nd Edition 2009. Stephen L R Ellison, Vicki J Barwick, Trevor JdUGUID Farrant.

Quimica analitica cuarta edicion Skoog/West.

GLOSSAIRE

Blanc de méthode analytique : Une aliquote d'eau « pure » ou de solvant et réactif avec lesquelles a été préparé l'échantillon. Pour les échantillons solides, seuls les réactifs sont considérés comme un blanc de méthode. C'est un échantillon qui contient tous les composants de la matrice excepté l'analyte.

Échantillon fortifié : Échantillon déjà analysé auquel on a ajouté une quantité connue d'une ou de plusieurs substances chimiques d'intérêt. La quantité ajoutée doit se situer entre 50 et 100 % de la quantité réelle mesurée.

Matériau de référence (MR) : Matériau dont une ou plusieurs propriétés sont suffisamment bien définies pour permettre de l'utiliser pour évaluer une méthode de mesure. Les MR sont préparés en utilisant une solution mère différente (autre lot) de celle utilisée pour la préparation des solutions d'étalonnage ou proviennent d'échantillons réels analysés plusieurs fois. Les MR doivent être traçables et validés périodiquement par rapport à des matériaux de référence certifiés (MRC) de même nature ou à un matériau provenant d'une évaluation de performance par un organisme reconnu.

Matériau de référence certifié (MRC) : Matériau dont les valeurs des propriétés sont certifiées par une procédure techniquement valide, lequel matériau est délivré par un organisme de certification et accompagné d'un certificat.

Replica : Plusieurs parties aliquotes distinctes obtenues à partir d'un même échantillon et soumises aux mêmes procédures analytiques du prétraitement au dosage.

Matrice : Ensemble des propriétés de l'échantillon et de constituants autres que l'analyte.

Standard interne : espèce de référence chimiquement et physiquement similaire à l'échantillon ajoutée aux étalons, au blanc et aux échantillons.

ANNEXE 1

Textes réglementaires :

- Commission des Communautés Européennes, *Décision 2002/658/EC : modalités d'application de la directive 96/23/CE du Conseil en ce qui concerne les performances des méthodes d'analyse et l'interprétation des résultats* (2002) Off J. Eur. Commun. L221/8
- Food and Drug Administration, *Guidance for Industry: Analytical Procedures and Methods Validation, Draft guidance* (2000) US Department of Health and Human Services, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Biologics Evaluation and Research (CBER)
- Food and Drug Administration, International Conference on Harmonization: *Guideline on validation of analytical procedures: definitions and terminology* (1995) Federal Register 60, 11260-11262
- Food and Drug Administration, International Conference on Harmonization: *Guideline on validation of analytical procedures: methodology* (1997) Federal Register 62, 27463-27467
- United States Pharmacopeia, XXVI, general information <1225>, *Validation of compendia methods* (2003) The United States Pharmacopeia Inc., Rockville, MD, USA, p. 2439-2442

Normes et textes de consensus :

- EURACHEM, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics* (1998) 1st Edition
- EURACHEM/CITAC *Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement* (2000) Second Edition, Final draft, April
- International Conference on Harmonization (ICH) *Q2(R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology* (2005) <http://www.ich.org/cache/compo/276-254-1.html>
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) *Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis* (2002) *Pure Appl. Chem.* 74(5) 835-855

- NF V03-110:2010 *Analyse des produits agricoles et alimentaires - Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude* (2010) Afnor, Paris

- NF V03-111 *Protocole d'évaluation intralaboratoire d'une méthode alternative qualitative par rapport à une méthode de référence* (1995) Afnor Paris

Bibliographie :

- AFNOR (2005) Norme NF EN ISO/CEI 17025 (NF X 50-061) *Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais*. Afnor, Paris

- AFNOR (1994) Norme NF V03-110 *Protocole d'évaluation d'une méthode alternative quantitative par rapport à une méthode de référence* Afnor, Paris

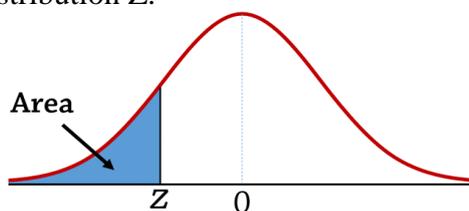
- AFNOR (1994a) Norme NF ISO 5725-1 : *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 1 : Principes généraux et définitions*. ISO, Genève

- AFNOR (1994b) Norme NF ISO 5725-2 : *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée*. ISO, Genève

- ISO (2007) Guide ISO/CEI 99 *Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)*, ISO, Genève

ANNEXE 2

Tableau A.1 : la fonction de distribution Z.



z	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
-3.4	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002
-3.3	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0003
-3.2	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005
-3.1	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007
-3.0	0.0013	0.0013	0.0013	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0011	0.0010	0.0010
-2.9	0.0019	0.0018	0.0018	0.0017	0.0016	0.0016	0.0015	0.0015	0.0014	0.0014
-2.8	0.0026	0.0025	0.0024	0.0023	0.0023	0.0022	0.0021	0.0021	0.0020	0.0019
-2.7	0.0035	0.0034	0.0033	0.0032	0.0031	0.0030	0.0029	0.0028	0.0027	0.0026
-2.6	0.0047	0.0045	0.0044	0.0043	0.0041	0.0040	0.0039	0.0038	0.0037	0.0036
-2.5	0.0062	0.0060	0.0059	0.0057	0.0055	0.0054	0.0052	0.0051	0.0049	0.0048
-2.4	0.0082	0.0080	0.0078	0.0075	0.0073	0.0071	0.0069	0.0068	0.0066	0.0064
-2.3	0.0107	0.0104	0.0102	0.0099	0.0096	0.0094	0.0091	0.0089	0.0087	0.0084
-2.2	0.0139	0.0136	0.0132	0.0129	0.0125	0.0122	0.0119	0.0116	0.0113	0.0110
-2.1	0.0179	0.0174	0.0170	0.0166	0.0162	0.0158	0.0154	0.0150	0.0146	0.0143
-2.0	0.0228	0.0222	0.0217	0.0212	0.0207	0.0202	0.0197	0.0192	0.0188	0.0183
-1.9	0.0287	0.0281	0.0274	0.0268	0.0262	0.0256	0.0250	0.0244	0.0239	0.0233
-1.8	0.0359	0.0351	0.0344	0.0336	0.0329	0.0322	0.0314	0.0307	0.0301	0.0294
-1.7	0.0446	0.0436	0.0427	0.0418	0.0409	0.0401	0.0392	0.0384	0.0375	0.0367
-1.6	0.0548	0.0537	0.0526	0.0516	0.0505	0.0495	0.0485	0.0475	0.0465	0.0455
-1.5	0.0668	0.0655	0.0643	0.0630	0.0618	0.0606	0.0594	0.0582	0.0571	0.0559
-1.4	0.0808	0.0793	0.0778	0.0764	0.0749	0.0735	0.0721	0.0708	0.0694	0.0681
-1.3	0.0968	0.0951	0.0934	0.0918	0.0901	0.0885	0.0869	0.0853	0.0838	0.0823
-1.2	0.1151	0.1131	0.1112	0.1093	0.1075	0.1056	0.1038	0.1020	0.1003	0.0985
-1.1	0.1357	0.1335	0.1314	0.1292	0.1271	0.1251	0.1230	0.1210	0.1190	0.1170
-1.0	0.1587	0.1562	0.1539	0.1515	0.1492	0.1469	0.1446	0.1423	0.1401	0.1379
-0.9	0.1841	0.1814	0.1788	0.1762	0.1736	0.1711	0.1685	0.1660	0.1635	0.1611
-0.8	0.2119	0.2090	0.2061	0.2033	0.2005	0.1977	0.1949	0.1922	0.1894	0.1867
-0.7	0.2420	0.2389	0.2358	0.2327	0.2296	0.2266	0.2236	0.2206	0.2177	0.2148
-0.6	0.2743	0.2709	0.2676	0.2643	0.2611	0.2578	0.2546	0.2514	0.2483	0.2451
-0.5	0.3085	0.3050	0.3015	0.2981	0.2946	0.2912	0.2877	0.2843	0.2810	0.2776
-0.4	0.3446	0.3409	0.3372	0.3336	0.3300	0.3264	0.3228	0.3192	0.3156	0.3121
-0.3	0.3821	0.3783	0.3745	0.3707	0.3669	0.3632	0.3594	0.3557	0.3520	0.3483
-0.2	0.4207	0.4168	0.4129	0.4090	0.4052	0.4013	0.3974	0.3936	0.3897	0.3859
-0.1	0.4602	0.4562	0.4522	0.4483	0.4443	0.4404	0.4364	0.4325	0.4286	0.4247
-0.0	0.5000	0.4960	0.4920	0.4880	0.4840	0.4801	0.4761	0.4721	0.4681	0.4641

Tableau A.1 : la fonction de distribution Z (continuation).

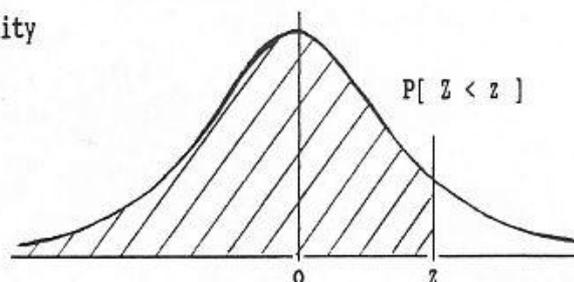
STANDARD STATISTICAL TABLES

1. Areas under the Normal Distribution

The table gives the cumulative probability up to the standardised normal value z

i.e.

$$P[Z < z] = \int_{-\infty}^z \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-\frac{1}{2}Z^2) dZ$$



z	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	0.5000	0.5040	0.5080	0.5120	0.5159	0.5199	0.5239	0.5279	0.5319	0.5359
0.1	0.5398	0.5438	0.5478	0.5517	0.5557	0.5596	0.5636	0.5675	0.5714	0.5753
0.2	0.5793	0.5832	0.5871	0.5910	0.5948	0.5987	0.6026	0.6064	0.6103	0.6141
0.3	0.6179	0.6217	0.6255	0.6293	0.6331	0.6368	0.6406	0.6443	0.6480	0.6517
0.4	0.6554	0.6591	0.6628	0.6664	0.6700	0.6736	0.6772	0.6808	0.6844	0.6879
0.5	0.6915	0.6950	0.6985	0.7019	0.7054	0.7088	0.7123	0.7157	0.7190	0.7224
0.6	0.7257	0.7291	0.7324	0.7357	0.7389	0.7422	0.7454	0.7486	0.7517	0.7549
0.7	0.7580	0.7611	0.7642	0.7673	0.7704	0.7734	0.7764	0.7794	0.7823	0.7854
0.8	0.7881	0.7910	0.7939	0.7967	0.7995	0.8023	0.8051	0.8078	0.8106	0.8133
0.9	0.8159	0.8186	0.8212	0.8238	0.8264	0.8289	0.8315	0.8340	0.8365	0.8389
1.0	0.8413	0.8438	0.8461	0.8485	0.8508	0.8531	0.8554	0.8577	0.8599	0.8621
1.1	0.8643	0.8665	0.8686	0.8708	0.8729	0.8749	0.8770	0.8790	0.8804	0.8830
1.2	0.8849	0.8869	0.8888	0.8907	0.8925	0.8944	0.8962	0.8980	0.8997	0.9015
1.3	0.9032	0.9049	0.9066	0.9082	0.9099	0.9115	0.9131	0.9147	0.9162	0.9177
1.4	0.9192	0.9207	0.9222	0.9236	0.9251	0.9265	0.9279	0.9292	0.9306	0.9319
1.5	0.9332	0.9345	0.9357	0.9370	0.9382	0.9394	0.9406	0.9418	0.9429	0.9441
1.6	0.9452	0.9463	0.9474	0.9484	0.9495	0.9505	0.9515	0.9525	0.9535	0.9545
1.7	0.9554	0.9564	0.9573	0.9582	0.9591	0.9599	0.9608	0.9616	0.9625	0.9633
1.8	0.9641	0.9649	0.9656	0.9664	0.9671	0.9678	0.9686	0.9693	0.9699	0.9706
1.9	0.9713	0.9719	0.9726	0.9732	0.9738	0.9744	0.9750	0.9756	0.9761	0.9767
2.0	0.9773	0.9778	0.9783	0.9788	0.9793	0.9798	0.9803	0.9808	0.9812	0.9817
2.1	0.9821	0.9826	0.9830	0.9834	0.9838	0.9842	0.9846	0.9850	0.9854	0.9857
2.2	0.9861	0.9865	0.9868	0.9871	0.9874	0.9878	0.9881	0.9884	0.9887	0.9890
2.3	0.9893	0.9896	0.9898	0.9901	0.9904	0.9906	0.9909	0.9911	0.9913	0.9916
2.4	0.9918	0.9920	0.9922	0.9924	0.9927	0.9929	0.9931	0.9932	0.9934	0.9936
2.5	0.9938	0.9940	0.9941	0.9943	0.9945	0.9946	0.9948	0.9949	0.9951	0.9952
2.6	0.9953	0.9955	0.9956	0.9957	0.9959	0.9960	0.9961	0.9962	0.9963	0.9964
2.7	0.9965	0.9966	0.9967	0.9968	0.9969	0.9970	0.9971	0.9972	0.9973	0.9974
2.8	0.9974	0.9975	0.9976	0.9977	0.9977	0.9978	0.9979	0.9980	0.9980	0.9981
2.9	0.9981	0.9982	0.9982	0.9983	0.9984	0.9984	0.9985	0.9985	0.9986	0.9986
z	3.00	3.10	3.20	3.30	3.40	3.50	3.60	3.70	3.80	3.90
P	0.9986	0.9990	0.9993	0.9995	0.9997	0.9998	0.9998	0.9999	0.9999	1.0000

Source : <http://table-1.blogspot.com/2016/04/statistical-table-for-z-test.html>

COURS ET EXERCICES DE CHIMIOMETRIE

Tableau A.2 : la fonction de distribution t student.

probabilité	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.001
1	0.1584	0.3249	0.5095	0.7265	1	1.3764	1.9626	3.0777	6.3137	12.706	31.821	63.656	127.32	636.58
2	0.1421	0.2887	0.4447	0.6172	0.8165	1.0607	1.3862	1.8856	2.92	4.3027	6.9645	9.925	14.089	31.6
3	0.1366	0.2767	0.4242	0.5844	0.7649	0.9785	1.2498	1.6377	2.3534	3.1824	4.5407	5.8408	7.4532	12.924
4	0.1338	0.2707	0.4142	0.5686	0.7407	0.941	1.1896	1.5332	2.1318	2.7765	3.7469	4.6041	5.5975	8.6101
5	0.1322	0.2672	0.4082	0.5594	0.7267	0.9195	1.1558	1.4759	2.015	2.5706	3.3649	4.0321	4.7733	6.8685
6	0.1311	0.2648	0.4043	0.5534	0.7176	0.9057	1.1342	1.4398	1.9432	2.4469	3.1427	3.7074	4.3168	5.9587
7	0.1303	0.2632	0.4015	0.5491	0.7111	0.896	1.1192	1.4149	1.8946	2.3646	2.9979	3.4995	4.0294	5.4081
8	0.1297	0.2619	0.3995	0.5459	0.7064	0.8889	1.1081	1.3968	1.8595	2.306	2.8965	3.3554	3.8325	5.0414
9	0.1293	0.261	0.3979	0.5435	0.7027	0.8834	1.0997	1.383	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498	3.6896	4.7809
10	0.1289	0.2602	0.3966	0.5415	0.6998	0.8791	1.0931	1.3722	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693	3.5814	4.5868
11	0.1286	0.2596	0.3956	0.5399	0.6974	0.8755	1.0877	1.3634	1.7959	2.201	2.7181	3.1058	3.4966	4.4369
12	0.1283	0.259	0.3947	0.5386	0.6955	0.8726	1.0832	1.3562	1.7823	2.1788	2.681	3.0545	3.4284	4.3178
13	0.1281	0.2586	0.394	0.5375	0.6938	0.8702	1.0795	1.3502	1.7709	2.1604	2.6503	3.0123	3.3725	4.2209
14	0.128	0.2582	0.3933	0.5366	0.6924	0.8681	1.0763	1.345	1.7613	2.1448	2.6245	2.9768	3.3257	4.1403
15	0.1278	0.2579	0.3928	0.5357	0.6912	0.8662	1.0735	1.3406	1.7531	2.1315	2.6025	2.9467	3.286	4.0728
16	0.1277	0.2576	0.3923	0.535	0.6901	0.8647	1.0711	1.3368	1.7459	2.1199	2.5835	2.9208	3.252	4.0149
17	0.1276	0.2573	0.3919	0.5344	0.6892	0.8633	1.069	1.3334	1.7396	2.1098	2.5669	2.8982	3.2224	3.9651
18	0.1274	0.2571	0.3915	0.5338	0.6884	0.862	1.0672	1.3304	1.7341	2.1009	2.5524	2.8784	3.1966	3.9217
19	0.1274	0.2569	0.3912	0.5333	0.6876	0.861	1.0655	1.3277	1.7291	2.093	2.5395	2.8609	3.1737	3.8833
20	0.1273	0.2567	0.3909	0.5329	0.687	0.86	1.064	1.3253	1.7247	2.086	2.528	2.8453	3.1534	3.8496
21	0.1272	0.2566	0.3906	0.5325	0.6864	0.8591	1.0627	1.3232	1.7207	2.0796	2.5176	2.8314	3.1352	3.8193
22	0.1271	0.2564	0.3904	0.5321	0.6858	0.8583	1.0614	1.3212	1.7171	2.0739	2.5083	2.8188	3.1188	3.7922
23	0.1271	0.2563	0.3902	0.5317	0.6853	0.8575	1.0603	1.3195	1.7139	2.0687	2.4999	2.8073	3.104	3.7676
24	0.127	0.2562	0.39	0.5314	0.6848	0.8569	1.0593	1.3178	1.7109	2.0639	2.4922	2.797	3.0905	3.7454
25	0.1269	0.2561	0.3898	0.5312	0.6844	0.8562	1.0584	1.3163	1.7081	2.0595	2.4851	2.7874	3.0782	3.7251
26	0.1269	0.256	0.3896	0.5309	0.684	0.8557	1.0575	1.315	1.7056	2.0555	2.4786	2.7787	3.0669	3.7067
27	0.1268	0.2559	0.3894	0.5306	0.6837	0.8551	1.0567	1.3137	1.7033	2.0518	2.4727	2.7707	3.0565	3.6895
28	0.1268	0.2558	0.3893	0.5304	0.6834	0.8546	1.056	1.3125	1.7011	2.0484	2.4671	2.7633	3.047	3.6739
29	0.1268	0.2557	0.3892	0.5302	0.683	0.8542	1.0553	1.3114	1.6991	2.0452	2.462	2.7564	3.038	3.6595
30	0.1267	0.2556	0.389	0.53	0.6828	0.8538	1.0547	1.3104	1.6973	2.0423	2.4573	2.75	3.0298	3.646
31	0.1267	0.2555	0.3889	0.5298	0.6825	0.8534	1.0541	1.3095	1.6955	2.0395	2.4528	2.744	3.0221	3.6335
32	0.1267	0.2555	0.3888	0.5297	0.6822	0.853	1.0535	1.3086	1.6939	2.0369	2.4487	2.7385	3.0149	3.6218
33	0.1266	0.2554	0.3887	0.5295	0.682	0.8526	1.053	1.3077	1.6924	2.0345	2.4448	2.7333	3.0082	3.6109
34	0.1266	0.2553	0.3886	0.5294	0.6818	0.8523	1.0525	1.307	1.6909	2.0322	2.4411	2.7284	3.002	3.6007
35	0.1266	0.2553	0.3885	0.5292	0.6816	0.852	1.052	1.3062	1.6896	2.0301	2.4377	2.7238	2.9961	3.5911
36	0.1266	0.2552	0.3884	0.5291	0.6814	0.8517	1.0516	1.3055	1.6883	2.0281	2.4345	2.7195	2.9905	3.5821
37	0.1265	0.2552	0.3883	0.5289	0.6812	0.8514	1.0512	1.3049	1.6871	2.0262	2.4314	2.7154	2.9853	3.5737
38	0.1265	0.2551	0.3882	0.5288	0.681	0.8512	1.0508	1.3042	1.686	2.0244	2.4286	2.7116	2.9803	3.5657
39	0.1265	0.2551	0.3882	0.5287	0.6808	0.8509	1.0504	1.3036	1.6849	2.0227	2.4258	2.7079	2.9756	3.5581
40	0.1265	0.255	0.3881	0.5286	0.6807	0.8507	1.05	1.3031	1.6839	2.0211	2.4233	2.7045	2.9712	3.551
41	0.1264	0.255	0.388	0.5285	0.6805	0.8505	1.0497	1.3025	1.6829	2.0195	2.4208	2.7012	2.967	3.5443
42	0.1264	0.255	0.388	0.5284	0.6804	0.8503	1.0494	1.302	1.682	2.0181	2.4185	2.6981	2.963	3.5377

COURS ET EXERCICES DE CHIMIOMETRIE

43	0.1264	0.2549	0.3879	0.5283	0.6802	0.8501	1.0491	1.3016	1.6811	2.0167	2.4163	2.6951	2.9592	3.5316
44	0.1264	0.2549	0.3878	0.5282	0.6801	0.8499	1.0488	1.3011	1.6802	2.0154	2.4141	2.6923	2.9555	3.5258
45	0.1264	0.2549	0.3878	0.5281	0.68	0.8497	1.0485	1.3007	1.6794	2.0141	2.4121	2.6896	2.9521	3.5203
46	0.1264	0.2548	0.3877	0.5281	0.6799	0.8495	1.0482	1.3002	1.6787	2.0129	2.4102	2.687	2.9488	3.5149
47	0.1263	0.2548	0.3877	0.528	0.6797	0.8493	1.048	1.2998	1.6779	2.0117	2.4083	2.6846	2.9456	3.5099
48	0.1263	0.2548	0.3876	0.5279	0.6796	0.8492	1.0478	1.2994	1.6772	2.0106	2.4066	2.6822	2.9426	3.505
49	0.1263	0.2547	0.3876	0.5278	0.6795	0.849	1.0475	1.2991	1.6766	2.0096	2.4049	2.68	2.9397	3.5005
50	0.1263	0.2547	0.3875	0.5278	0.6794	0.8489	1.0473	1.2987	1.6759	2.0086	2.4033	2.6778	2.937	3.496
60	0.1262	0.2545	0.3872	0.5272	0.6786	0.8477	1.0455	1.2958	1.6706	2.0003	2.3901	2.6603	2.9146	3.4602
70	0.1261	0.2543	0.3869	0.5268	0.678	0.8468	1.0442	1.2938	1.6669	1.9944	2.3808	2.6479	2.8987	3.435
80	0.1261	0.2542	0.3867	0.5265	0.6776	0.8461	1.0432	1.2922	1.6641	1.9901	2.3739	2.6387	2.887	3.4164
90	0.126	0.2541	0.3866	0.5263	0.6772	0.8456	1.0424	1.291	1.662	1.9867	2.3685	2.6316	2.8779	3.4019
100	0.126	0.254	0.3864	0.5261	0.677	0.8452	1.0418	1.2901	1.6602	1.984	2.3642	2.6259	2.8707	3.3905
110	0.126	0.254	0.3863	0.5259	0.6767	0.8449	1.0413	1.2893	1.6588	1.9818	2.3607	2.6213	2.8648	3.3811
120	0.1259	0.2539	0.3862	0.5258	0.6765	0.8446	1.0409	1.2886	1.6576	1.9799	2.3578	2.6174	2.8599	3.3734
130	0.1259	0.2539	0.3862	0.5257	0.6764	0.8444	1.0406	1.2881	1.6567	1.9784	2.3554	2.6142	2.8557	3.367
140	0.1259	0.2538	0.3861	0.5256	0.6762	0.8442	1.0403	1.2876	1.6558	1.9771	2.3533	2.6114	2.8522	3.3613
infini (loi normale)	0.1257	0.2533	0.3853	0.5244	0.6744	0.8416	1.0364	1.2816	1.6449	1.96	2.3264	2.5759	2.8072	3.2908

<http://www.agro-montpellier.fr/cnam-lr/statnet/tables.htm>

Tableau A.3 : valeurs critiques de F à P=0.05.

v1 : degrés de liberté du numérateur																				
v2 : degrés de liberté du dénominateur																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	242.98	243.90	244.69	245.36	245.95	246.47	246.92	247.32	247.69	248.02
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.42	19.42	19.43	19.43	19.44	19.44	19.44	19.45
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.73	8.71	8.70	8.69	8.68	8.67	8.67	8.66
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.89	5.87	5.86	5.84	5.83	5.82	5.81	5.80
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.66	4.64	4.62	4.60	4.59	4.58	4.57	4.56
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.98	3.96	3.94	3.92	3.91	3.90	3.88	3.87
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.55	3.53	3.51	3.49	3.48	3.47	3.46	3.44
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.26	3.24	3.22	3.20	3.19	3.17	3.16	3.15
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.05	3.03	3.01	2.99	2.97	2.96	2.95	2.94
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.89	2.86	2.85	2.83	2.81	2.80	2.79	2.77
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.76	2.74	2.72	2.70	2.69	2.67	2.66	2.65
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.66	2.64	2.62	2.60	2.58	2.57	2.56	2.54
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.58	2.55	2.53	2.51	2.50	2.48	2.47	2.46
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.51	2.48	2.46	2.44	2.43	2.41	2.40	2.39
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.45	2.42	2.40	2.38	2.37	2.35	2.34	2.33
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.40	2.37	2.35	2.33	2.32	2.30	2.29	2.28

COURS ET EXERCICES DE CHIMIOMETRIE

17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.35	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.24	2.23
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.31	2.29	2.27	2.25	2.23	2.22	2.20	2.19
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.28	2.26	2.23	2.21	2.20	2.18	2.17	2.16
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.25	2.22	2.20	2.18	2.17	2.15	2.14	2.12

<http://www.agro-montpellier.fr/cnam-lr/statnet/tables.htm>

Tableau A.4 : valeurs critiques de Q à P=0.05

Nombre échantillons	Valeur critique
4	0.831
5	0.717
6	0.621
7	0.570

Source : King E.P. 1958. J.Am.Statist.Assoc. 48 :531/

Tableau A.5 : valeurs critiques de G à P=0.05

Nombre échantillons	Valeur critique
3	1.155
4	1.481
5	1.715
6	1.887
7	2.020
8	2.126
9	2.215
10	2.290

Source : outliers in statistical data, Vic. Barnett and Toby lewis, 2nd Edition 1984, John Wiley and sons limited.

SOLUTIONS DES EXERCICES

Chapitre I

$$\text{I.1 } \rho = \frac{m}{v} = \frac{39}{50} = 0.786 \text{ g mL}^{-1}$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.3}{39.3}\right)^2 + \left(\frac{0.25}{50}\right)^2} = 0.0091 \quad \Delta\rho = 0.0091 \times 0.786 = 0.007 \text{ g mL}^{-1}$$

$$\rho = 0.786 \pm 0.007 \text{ g/mL.}$$

I.2

Nbre	10 000	520	0.0045	21.56	00897,010	9 999 990	0.000 002	0.100	40.240	19.10
Chif. Signif.	5	3	2	4	6	7	1	3	5	4

I.3

- | | | | |
|----|---------|----------------------------|---------------|
| a) | 12.36 | chiffres significatifs : 4 | décimales : 2 |
| b) | 1.360 | chiffres significatifs : 4 | décimales : 3 |
| c) | 0.1350 | chiffres significatifs : 4 | décimales : 4 |
| d) | 0.00450 | chiffres significatifs : 3 | décimales : 5 |

I.4

- a) 67.2
- b) 8.59
- c) 439
- d) 0.152
- e) 72

I.5

- a) 4.76
- b) 16
- c) 4.325

Chapitre III

III.1. $\bar{x} = 0.077 \mu\text{g/mL}$ $s = 0.007 \mu\text{g/mL}$ $\text{CV} = 9\%$

III.2. $\bar{x} = 0.754 \text{ ppm}$ $s = 0.0038 \approx 0.004 \text{ ppm}$ $s^2 = 1.4 \cdot 10^{-5}$ $\text{RSD} = 0.5\%$

III.3. a) $\bar{x} = 243.5 \text{ mg}$, mediane = 243.4 mg, deviation standard = 11.9 mg, variance = 141;
b) 29.3%

III.4. C $\bar{x} = 16.883$ $s = 0.0794$, 95% Intervalle de confiance = $16.883 \pm 0.066\%$ w/w Cr

III.5. a) 5.163 ± 0.025 b) 5.163 ± 0.038

III.6. $\bar{x} = 22.3 \text{ ng mL}^{-1}$ $s = 1.4 \text{ ng mL}^{-1}$ $\text{DSR} = 6.2\%$

LC: $22.3 \pm 1.4 \text{ ng mL}^{-1}$

III.7. $10.12 \pm 0.18 \text{ ng mL}^{-1}$

$n = 160$

Chapitre IV

IV.1. $\bar{x} = 0.116\%S$ $s = 0.0032\%S$ $t = -4.375$ $t_{\text{crit}} = 3.18$ H_0 rejetée $\bar{x} \neq \mu$

IV.2. $Q = \frac{56.23 - 56.08}{56.23 - 55.95} = 0.54$ $Q_{\text{crit}} = 0.71$ la valeur est retenue

IV.3.

Echantillon	Méthode Microbiologique	Méthode Electrochimique	Différence des paires (di)
1	129.5	132.3	2.8
2	89.6	91.0	1.4
3	76.6	73.6	-3.0
4	52.2	58.2	6.0
5	110.8	104.2	-6.6
6	50.4	49.9	-0.5
7	72.4	82.1	9.7
8	141.4	154.1	12.7
9	75.0	73.4	-1.6
10	34.1	38.1	4.0
11	60.3	60.1	-0.2

$\bar{d} = 2.25$ $s_d = 5.63$ $t_{exp} = 1.33$ $t_{crit} = 2.23$ H_0 retenue résultats similaires

IV.4. $Q_{calc} = 0.882$ $Q_{crit} = 0.493$ La valeur est rejetée

IV.5. $t = 1.43$ $t_{crit}(0.05, 11) = 2.205$, il n'y a pas de différence entre la moyenne et la valeur connue

IV.6. a) $F = 1.7$ La différence des variances n'est pas significative

b) $t = 1.28$ il n'y a pas de différence entre les deux moyennes à $P = 0.05$

IV.7. $t = 1.2$ $F = 2.64$ La concentration du norepinephrine entre les deux sexes n'est pas différentes

IV.8. Le test t couple est appliqué :

Portion	filtrée	non filtrée	d
A	37.1	35.2	1.9
B	26.4	26.0	0.4
C	26.2	25.7	0.5
D	33.2	32.8	0.4
E	24.3	24.7	-0.4
F	34.7	33.1	1.6

$$t_{\text{calc}} = \frac{0.733}{\frac{0.857}{\sqrt{6}}} = 2.095 \quad t_{\text{crit}95\%}^5 = 2.57 \quad \text{les échantillons filtrés n'ont pas d'effet significative}$$

sur les résultats

IV.9. $t_{\text{calc}} = \frac{40.15 - 40.1}{\frac{0.108}{10}} = 1.464 \quad t_{\text{crit}95\%}^9 = 2.262$ Il n'y a pas de différence entre la valeur certifiée

et les résultats obtenus, donc la méthode ne présente pas des erreurs systématiques.

IV.10. $s_1=0.0010 \quad \bar{x}_1 = 0.2975 \quad s_2=0.0011 \quad \bar{x}_2 = 0.304 \quad F=1.044 \quad F_{\text{crit}5}^5=5.05$

$s_1=s_2 \quad t=10.73 \quad t_{\text{crit}}=2.23 \quad \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$

IV.11. $t=3.4$ Les méthodes sont significativement différentes.

IV.12. $Q=0.565$ ou $G=1.97$

IV.13. Valeur rejetée

Chapitre V

V.1 pente=0.23 ordonnée à l'origine=0.16 $r=0.9779$

V.2 1. pente=0.0218 ordonnée à l'origine=0.4706

2. $s_{y/x} = 0.0057 \quad s_{\text{pente}} = 0.000191 \quad s_{\text{ordon}} = 0.00439$

3. $X_e = 23$

$S_e = 0.4$

V.3 1) pente= $b=0.0252$ ordonnée à l'origine= $a=0.0021$ $s_{y/x} = 0.00703$

$s_a = 0.00479 \quad s_b = 0.000266$

2) Limite de confiance à 95% $t=2.57$ $a : 0.0021 \pm 0.0123$

$b : 0.0252 \pm 0.0007$

a) 0.456 correspond à une concentration 18.04 ng mL^{-1} $s_{x0} = 0.300$

Les limites de confiance : $18.04 \pm (2.57 \times 0.300) = 18.04 \pm 0.77 \text{ ng mL}^{-1}$

COURS ET EXERCICES DE CHIMIOMETRIE

b) le test Q démontre que la lecture 0.347 est une valeur anormale refusée, la moyenne des 3 lectures est 0.311 et la concentration correspondante est : 12.28 ng mL^{-1} .

$$m=3 \quad s_{x0}=0.195 \quad \text{Les limites de confiances : } 12.28 \pm 0.50 \text{ ng mL}^{-1}$$

3) la limite de détection : l'absorbance à la limite de detection est $a + 3 s_{y/x} = 0.021 + (3 \times 0.00703) = 0.0232$

Cette valeur correspond à une limite de detection $x = 0.84 \text{ ng mL}^{-1}$

V.4 $y = 0,205x - 4E-16$

3.05 ppm

V.5 Pente = 0.23 Ordonnée à l'origine = 0.16

$$x_E = 11.65$$

V.6 a) $y = 0.0701x + 0.0083$

b) $s_{y/x} = 0.0049$ $s_b = 0.00059$ $s_a = 0.00355$

c) 0.0701 ± 0.0014 0.0083 ± 0.0087

d) $x_E = 4.87$

V.7 1. $y = 1.077x + 0.1212$

2. $11.3 \pm 0.2 \text{ ppb}$

V.8 1. $y = 2.09x + 0.26$

2. $x = 1.14\%$

3. $s_E = 0.08\%$

4. $s_E = 0.05\%$