

Chapitre I ; Paramètres Statistiques de Base

I.1. Introduction

L'analyse chimique peut se définir comme une suite d'opérations élémentaires (figure 1) statistiquement indépendantes les unes des autres.

Quelques précisions sont utiles pour éclairer cette définition :

- Chaque « opération élémentaire » correspond à une action particulière de l'expérimentateur, par exemple « effectuer une pesée », « prélever un volume connu de réactif », « porter à une température déterminée » ou encore « lire le résultat d'une mesure », etc.
- « Indépendance statistique » veut dire que l'erreur expérimentale associée à chaque opération élémentaire est sans influence sur les autres ; par exemple, l'erreur de lecture sur un appareil de mesure ne dépend pas de l'erreur de pesée et inversement.

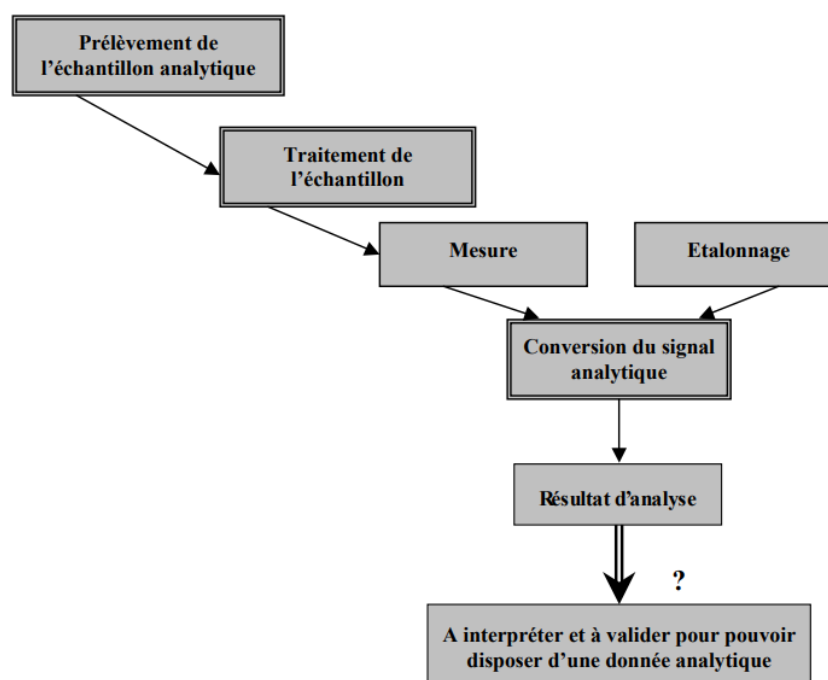
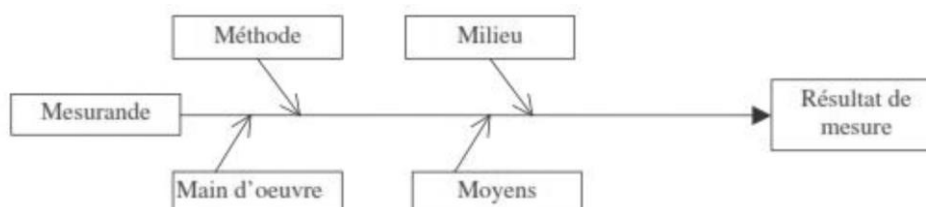


Figure 1 : Principales étapes d'une analyse chimique

I.2. Erreur de mesure :

En appliquant la méthode d'analyse choisie à l'échantillon analytique, le résultat obtenu contient certes la valeur recherchée mais aussi une erreur expérimentale attachée à chaque opération élémentaire de l'analyse. En sciences expérimentales, il n'existe pas de mesures exactes.



Une **erreur de mesure** est la différence entre la valeur mesurée et la valeur recherchée (ou vraie bien souvent inconnue) d'un mesurande (**Le mesurande** est un terme défini dans le VIM (Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés) comme étant la grandeur que l'on veut mesurer).

Les erreurs de mesure peuvent provenir de plusieurs sources: qualité des appareils de mesure, leur utilisation, l'expérimentateur qui réalise la mesure, le protocole choisi, variabilité de la grandeur mesurée...etc. Par conséquent, lors du mesurage d'une grandeur, on évaluera son incertitude. L'utilisation de la statistique pour le traitement des données est devenue fondamentale. Les exigences de l'assurance qualité rendent désormais obligatoires la connaissance d'un certain nombre de notions statistiques simples.

- a. **L'erreur absolue \mathcal{E}** : l'erreur absolue sur une mesure X_i (ou sur la valeur centrale \bar{X}) est la différence entre la valeur mesurée et la valeur de référence X_0 .

$$\mathcal{E}_i = \Delta X = X_i - X_0$$

Si n devient très grand (cas d'une population statistique), la valeur centrale \bar{X} devient la *moyenne vraie*, m , qui se confondra avec la valeur vraie X_0 en l'absence d'erreurs systématiques et à condition que les mesures suivent la loi dite Normale.

Si la valeur vraie X_0 est connue, on caractérise la *justesse* (ou *exactitude*) du résultat par l'*erreur totale*.

$$\mathcal{E}' = m - X_0$$

- b. **L'erreur Relative E_R** : l'erreur relative sur une mesure X_i (ou sur la valeur centrale \bar{X}) correspond au quotient de la valeur de l'erreur absolue à la valeur de référence X_0 .

$$E_R = \frac{|X - X_0|}{X_0} \quad (X \text{ pour } X_i \text{ ou } \bar{X})$$

Si on ne connaît pas X_0 , ce qui est en général le cas en analyse chimique, on calcule l'*erreur expérimentale* de la mesure i , soit e_i , en remplaçant X_0 par la moyenne \bar{X} :

$$e_i = X_i - \bar{X}$$

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

$$\bar{d} = \frac{|X - \bar{X}|}{n}$$

I.3. Paramètres statistiques d'une série statistique

Une série statistique peut se caractériser par 2 grands types de paramètres:

- **paramètres de position**: ils donnent l'ordre de grandeur des observations et sont liés à la tendance centrale de la distribution.

- **paramètres de dispersion** : ils montrent la manière dont les observations fluctuent autour de la tendance centrale.

I.3.1. Paramètres de position

- ❖ **La valeur centrale ou la moyenne arithmétique \bar{X}** : représente au mieux le centre des n valeurs x_i : $x_1, x_2 \dots x_{n-1}, x_n$ d'une série de mesure. La moyenne est très sensible aux valeurs extrêmes.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

- ❖ **La médiane** : Dans une série de n valeurs de mesure, préalablement classées en ordre croissant, la médiane est la valeur qui partage cette série en deux parties égales. Il y a donc autant de valeurs inférieures à la médiane que de valeurs supérieures. Deux cas apparaissent suivant la parité de n en rangeant les n valeurs par ordre croissant :

Si n est impair : médiane la médiane est la valeur centrale = $X_{\frac{n+1}{2}}$

Si n est pair : médiane est la moyenne des deux valeurs centrales = $1/2(X_{\frac{n}{2}} + X_{\frac{n}{2}+1})$

Exemple : si les valeurs mesurées sont : 12.01, 12.03, 12.05, 12.68

La moyenne arithmétique est 12.19.

La médiane est 12.04, valeur certainement meilleure que la moyenne car elle ne tient pas compte de la dernière valeur qui apparaît anormale dans l'exemple.

I.3.2. Paramètres de dispersion

En répétant plusieurs fois son analyse, l'analyste va chercher à se faire une opinion sur la dispersion des résultats x_i et à tirer une conclusion qu'il exprimera en fournissant la donnée analytique. Il s'agit d'estimer ce que nous pourrions aussi appeler la largeur d'une distribution. La grandeur la plus utilisée est

- ❖ **l'écart-type** : Il est désigné par s lorsqu'on est en présence d'un petit nombre n de mesures et par σ lorsqu'il s'agit d'une population statistique de valeurs (n augmente indéfiniment). Sa grandeur s'exprime dans la même unité que x .

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

- ❖ **La variance**: la définition la plus employée de la *précision* (reproductibilité) en statistique, est repérée par la *variance* s^2 . Comme le calcul de la variance se fait à partir des carrés des écarts, les unités de mesure ne sont pas les mêmes que celles des observations originales. La variance exprime la dispersion autour de la moyenne.

❖ **Le coefficient de variation CV** (ou *RSD* pour *relative standard déviation*): il représente une sorte d'écart-type relatif pour comparer les dispersions indépendamment des valeurs de la variable. Il s'exprime souvent en pourcentage.

$$CV = 100 \times \frac{S}{\bar{X}}$$

I.4. Les types d'erreur

Les mesures ne peuvent jamais être exactes. Elles comprennent toujours une certaine erreur ou incertitude. Il existe deux principaux types d'erreur, l'erreur aléatoire et l'erreur systématique.

I.4.1. Erreurs aléatoires ou indéterminées

Ce sont des erreurs accidentelles « dues au hasard » qui ne peuvent être contrôlées car indéterminées. Lorsqu'un même opérateur répète n fois un même mesurage dans les mêmes conditions (on parle de condition de répétabilité), les valeurs obtenues sont différentes. Cette dispersion des valeurs mesurées, autour d'une valeur moyenne m , est liée aux conditions opératoires. Ce type d'erreur peut être minimisé en faisant plusieurs mesures mais ne peut jamais être éliminé.

I.4.2. Erreur systématique

L'erreur systématique peut être considérée comme une erreur de mesure qui reste constante ou varie de façon prévisible (défaut d'étalonnage, réglage de zéro, temps de réponse, erreur d'échantillonnage, perturbation due à l'instrument...) qui affecte chacune des observations. Exemple d'un élève qui mesure le volume à partir du haut du ménisque au lieu du bas du ménisque. Les erreurs systématiques sont difficiles à détecter a priori et ne peuvent pas être réduites en augmentant le nombre de mesurages, mais une fois détectées, on peut souvent les corriger.

I.5. Justesse (Exactitude) et fidélité (précision) d'un ensemble de mesures

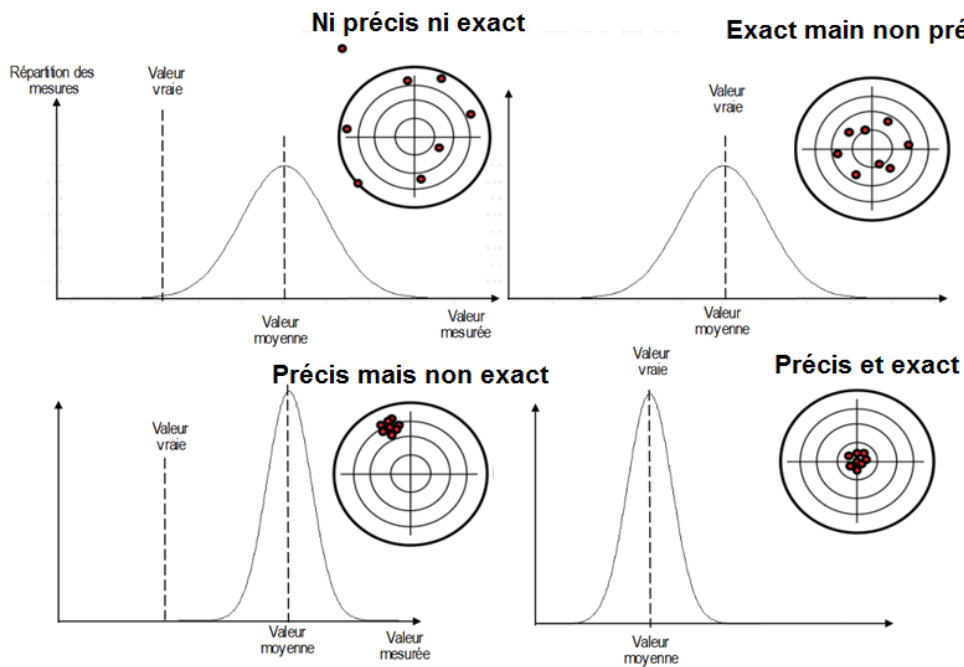
L'évaluation de l'incertitude de mesure doit prendre en compte :

- Les erreurs aléatoires (Précision de la mesure),
- Les erreurs systématiques (Exactitude de la mesure).

On représente classiquement les rôles respectifs des erreurs aléatoires et systématiques par une analogie avec un tir sur cible et mathématiquement, on peut classer les différents types de répartition des résultats de mesure selon les graphes (courbe de Gauss) des 4 figures ci-dessous. La valeur vraie est supposée être au centre de la cible

- Si tous les impacts sont proches du centre : faibles erreurs aléatoires et faible erreur systématique ;
- Si les impacts sont très étalés, mais centrés en moyenne sur la cible : fortes erreurs aléatoires et faible erreur systématique ;
- Si les impacts sont groupés, mais loin du centre : faibles erreurs aléatoires et forte erreur systématique ;

➤ Si les impacts sont étalés et loin du centre : fortes erreurs aléatoires et forte erreur systématique



Exemple de résultats d'une analyse regroupant les différents paramètres (la valeur vraie est $x_0 = 20$)

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

I.5. La loi normale (loi de Gauss)

Cette loi est la plus importante en statistiques: elle s'applique à tout phénomène dans lequel la fluctuation de la variable aléatoire continue est due à un grand nombre de petites causes indépendantes dont les effets s'additionnent.

On peut donner comme exemple de causes pour l'étalonnage d'une solution de soude :

- vibrations et courants d'air pendant la lecture de la masse sur la balance
- transvasement de la masse de solide dans l'erenmeyer pour la dissolution
- réglage du zéro de la burette
- quantité d'indicateur coloré utilisé

- appréciation visuelle du virage de l'indicateur
- appréciation visuelle du volume de solution de soude dans la burette

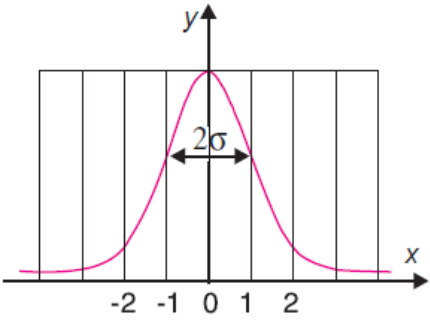
Si X est une valeur particulière prise par la variable aléatoire, la densité de probabilité $f(x)$ de la loi normale $N(m,s)$ est donnée par :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot e^{-\frac{(x-m)^2}{2 \cdot \sigma^2}}$$

où m et s sont respectivement la moyenne et l'écart-type de la population. On remarque la symétrie de cette fonction par rapport à m . La probabilité d'observer une valeur donnée est d'autant plus faible qu'elle s'éloigne de la moyenne.

Remarque : Plus n est grand, meilleure est la correspondance. Si le nombre de valeurs est modeste, on doit prendre s .

intervalle centré sur m	probabilité
$m \pm \sigma$	68,3 %
$m \pm 1,64 \sigma$	90 %
$m \pm 1,96 \sigma$	95 %
$m \pm 2 \sigma$	95,4 %
$m \pm 2,57 \sigma$	99 %
$m \pm 3 \sigma$	99,7 %



La courbe de probabilité est l'intégrale de la fonction $f(X)$. Elle correspond graphiquement à l'aire totale sous la courbe. Cette courbe est telle que 95,4 % de l'aire est comprise dans un intervalle de $\pm 2\sigma$ autour de la valeur centrale. On dit encore que les chances sont de 95,4 % pour que l'erreur d'une mesure donnée soit comprise dans un intervalle de $\pm 2\sigma$. Une valeur élevée de l'écart-type s signifie une courbe d'erreur évasée.

I.6. Intervalle de confiance de la moyenne

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

L'intervalle de confiance à prendre autour de \bar{X} , afin qu'il englobe la moyenne vraie m (ou X_0 en l'absence de toute erreur systématique) est donné par la formule suivante :

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

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

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

i.7. Test de rejet – quotient Q ou test de dixon

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

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

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

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

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