



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf



Faculté de Chimie

Département de Chimie Physique

Polycopié

Incertitudes, validation de méthodes, Chimiométrie

Cours et exercices corrigés

Réalisé par :

Mr AIT TAYEB Mohammed Arab

Maitre de Conférences B (USTO-MB)

Cours destiné aux étudiants de Master 1

Filière : Chimie

Spécialités :

- Chimie Théorique et Computationnelle
- Chimie Physique

Année Universitaire 2024 / 2025

Avant-propos

Le présent polycopié rassemble une série de cours et d'exercices d'applications conçus spécialement pour les étudiants de Master 1 en Chimie, spécialités Chimie Théorique et Computationnelle et Chimie Physique. Ce module gravite autour de quatre chapitres principaux, chacun visant à fournir aux étudiants les connaissances et les outils nécessaires pour maîtriser les aspects fondamentaux et appliqués de la chimie physique et analytique. Ses exercices, très variés et couvrant un large éventail de situations pratiques, visent à renforcer la compréhension et la maîtrise des concepts enseignés

Le **premier chapitre** aborde les **incertitudes expérimentales**, en commençant par la définition des erreurs systématiques et aléatoires, leurs origines (instrumentales, humaines, environnementales) et leurs impacts sur les résultats expérimentaux. Il explore ensuite les règles de propagation des erreurs dans les calculs et les méthodes pour présenter les résultats de manière claire, traçable et significative.

Le **second chapitre** se concentre sur la **validation des méthodes analytiques**. Il couvre les protocoles statistiques de validation, les critères de précision, justesse, sensibilité et spécificité, ainsi que les plans expérimentaux (factoriaux, randomisés) utilisés pour optimiser les méthodes. Les notions d'incertitude de mesure et leur importance dans les rapports d'analyse sont également discutées, avec des études de cas dans des domaines spécifiques comme l'analyse de traces et le contrôle de qualité.

Le **troisième chapitre** traite des **statistiques des mesures expérimentales**, en mettant l'accent sur des concepts clés tels que la moyenne, l'écart type, la variance et le coefficient de variation. Il explique également l'importance des limites de confiance dans l'interprétation des résultats expérimentaux, avec des exemples pratiques pour illustrer leur utilisation.

Enfin, le **quatrième chapitre** est dédié aux **méthodes d'étalonnage en analyse instrumentale**. Il aborde la régression linéaire, la méthode des moindres carrés, les erreurs associées à la pente et à l'ordonnée à l'origine, ainsi que le calcul du coefficient de corrélation. Des applications pratiques, comme le calcul de concentrations et l'utilisation de la méthode d'addition pour l'analyse des mélanges complexes, sont également présentées.

Ce module a pour objectif de fournir aux étudiants une base solide et pratique pour comprendre et appliquer les principes de la chimie physique et analytique, tout en les préparant aux défis scientifiques et industriels de demain.

Table des matières

Introduction générale.....	3
Chapitre I : Incertitudes Expérimentales	5
1. L'erreur et incertitude	5
2. Origine des erreurs.....	7
3. Présentation d'un résultat	8
4. Propagation des erreurs.....	9
5. Détection des erreurs instrumentales	12
6. Minimisation des erreurs instrumentales.....	13
7. Chiffres significatifs	14
Exercices d'applications.....	15
Chapitre II : Validation des Méthodes d'Analyses	19
1. Description d'une méthode d'analyse	19
2. Classification des méthodes d'analyse	20
3. Performances et critères de choix d'une méthode d'analyse	23
4. Calculs statistiques de validation des méthodes.....	28
5. Notion d'incertitude de mesure	28
6. Applications : validation de méthodes d'analyse.....	30
Chapitre III : Statistiques des Mesures Expérimentales	33
1. Moyenne et écart type	33
2. Variance et coefficient de variation	36
3. Distribution des mesures et résultats	37
4. Limites de confiance	41
Exercices d'applications.....	46
Chapitre IV : Méthodes d'Étalonnage en Analyse Instrumentale.....	50
1. La régression.....	50
2. Méthode des moindres carrés.....	52
3. Erreurs dans la pente et ordonnée à l'origine.....	53
4. Les limites.....	54

4. Coefficient de corrélation.....	55
5. Calcul d'une concentration et son erreur aléatoire.....	57
6. Méthode d'addition	57
Exercices d'applications.....	58
Exercices avec corrigés	61
Exercices avec corrigés du chapitre I	61
Exercices avec corrigés du chapitre III	73
Exercices avec corrigés du chapitre IV	87
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	100
ANNEXES.....	102

Introduction générale

La chimie physique est une discipline fondamentale dans les sciences modernes, jouant un rôle crucial dans la recherche et le développement de nouvelles méthodes analytiques. La nécessité de méthodes rigoureuses et validées est essentielle pour garantir la fiabilité, la reproductibilité et la traçabilité des résultats expérimentaux. Dans ce contexte, la **chimométrie**, qui combine la chimie analytique et l'analyse des données, offre des outils mathématiques et statistiques pour optimiser les processus chimiques et améliorer la qualité des produits.

La chimométrie permet de traiter des problèmes complexes souvent multivariés, en utilisant des techniques statistiques pour extraire un maximum d'informations à partir des données expérimentales. Elle est appliquée dans divers domaines, tels que la chimie, la physique, les sciences de la vie, l'informatique, l'économie et même la sociologie. Cette discipline repose sur des règles mathématiques strictes et des approches expérimentales rigoureuses, ce qui en fait un outil indispensable pour les chimistes et les chercheurs.

Objectifs de l'enseignement

- **Définir la méthodologie de la recherche** : Comprendre les étapes clés de la recherche scientifique, de la formulation d'une hypothèse à la validation des résultats.
- **Expliquer l'importance des plans d'expériences** : Montrer comment les plans d'expériences permettent de valider les méthodes analytiques et d'optimiser les conditions expérimentales.
- **Discuter des traitements statistiques** : Introduire les méthodes statistiques utilisées pour garantir la robustesse des méthodes analytiques, notamment dans le traitement des incertitudes et des erreurs.

Connaissances Préalables

Importance des acquis

Notions fondamentales : Ce cours s'appuie sur les connaissances de base en statistiques (moyenne, écart-type, variance, etc.) et en chimie analytique (méthodes de titrage, spectroscopie, chromatographie, etc.) acquises lors du tronc commun de la licence. Ces notions sont essentielles pour comprendre les concepts avancés de la chimométrie et des incertitudes expérimentales.

Application des acquis : Ces notions seront appliquées pour comprendre et résoudre des problèmes liés aux incertitudes expérimentales, à la validation des méthodes et à l'optimisation des processus chimiques. Par exemple, les concepts de base en statistiques seront utilisés pour analyser les données expérimentales et évaluer la fiabilité des résultats.

Chapitre I :

Incertitudes Expérimentales

Chapitre I : Incertitudes Expérimentales

Introduction au Chapitre I

Dans ce chapitre, nous aborderons les concepts fondamentaux liés aux **incertitudes expérimentales**, qui sont essentielles pour comprendre la fiabilité des résultats en chimie analytique. Les incertitudes expérimentales sont inhérentes à toute mesure et peuvent provenir de diverses sources, telles que les instruments, les conditions expérimentales ou les erreurs humaines. Comprendre et quantifier ces incertitudes est crucial pour garantir la validité des résultats et la reproductibilité des expériences.

Nous explorerons les différents types d'erreurs, leurs origines, et les méthodes pour les détecter et les minimiser. Enfin, nous verrons comment présenter les résultats expérimentaux de manière claire et précise, en tenant compte des chiffres significatifs et de la propagation des erreurs. Ce chapitre fournira les bases nécessaires pour aborder des concepts plus avancés en chimimétrie et en validation de méthodes.

1. L'erreur et incertitude

1.1 Définition de l'erreur et incertitude

Erreur : La différence entre une mesure et la valeur réelle. Elle peut être **systématique** ou **aléatoire**.

- **Erreur systématique** : Erreur reproductible, souvent due à des défauts d'instrumentation ou de méthode. Elle affecte la **justesse** des résultats. Par exemple, une burette mal calibrée peut entraîner une erreur systématique dans les mesures de volume.
- **Erreur aléatoire** : Erreur imprévisible, due à des variations aléatoires dans les conditions expérimentales. Elle affecte la **précision** des résultats. Par exemple, les fluctuations de température dans un laboratoire peuvent causer des erreurs aléatoires dans les mesures de réactivité chimique.

Incertitude : Paramètre qui reflète la dispersion des valeurs mesurées. Elle est souvent exprimée sous forme d'écart-type ou d'intervalle de confiance. L'incertitude est une mesure de la fiabilité d'un résultat expérimental.

La notion d'incertitude est indispensable aux démarches expérimentales. A défaut, aucune qualité ni fiabilité de mesure ou résultat ne peuvent être jugés.

Un résultat peut être :

- Juste ou faux.
- Précis ou imprécis telle la montre **la figure I.1**.

Pour déterminer la justesse ou l'erreur d'un résultat, il convient donc de le comparer aux autres résultats ou à une référence.

Pour cela il existe :

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

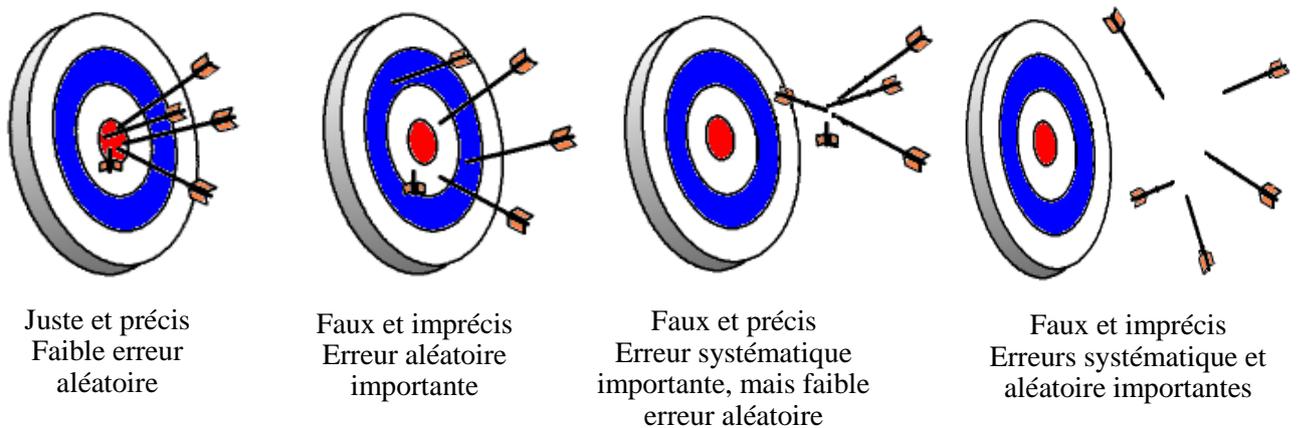


Figure I.1 : Types d'erreurs illustrées par cible et flèches.

1.2 Exemples pratiques

- **Erreur systématique** : Une contamination de la surface interne d'un instrument volumétrique peut fausser les mesures de volume.
- **Erreur aléatoire** : Une erreur de lecture lors de la détermination du point final d'un titrage peut être due à une estimation erronée de la position de l'aiguille entre deux divisions d'échelle.

2. Origine des erreurs

2.1 Sources d'erreurs

Les erreurs expérimentales peuvent provenir de plusieurs sources :

- **Instrumentales** : Erreurs dues à des défauts d'instrumentation, comme un mauvais calibrage ou une contamination des instruments. Par exemple, une balance mal calibrée peut donner des mesures de masse inexactes.
- **Humaines** : Erreurs dues à des limitations physiques ou psychiques de l'analyste, comme une mauvaise lecture des instruments ou des erreurs de calcul. Par exemple, une erreur de lecture sur une burette peut entraîner une mesure de volume incorrecte.
- **Environnementales** : Erreurs dues à des variations des conditions expérimentales, comme la température, l'humidité ou les interférences chimiques. Par exemple, une variation de température peut affecter la solubilité d'un composé, entraînant des erreurs dans les mesures de concentration.

2.2 Cas concrets

- **Erreur instrumentale** : Une contamination de la surface interne d'un instrument volumétrique peut fausser les mesures de volume.
- **Erreur humaine** : Une erreur de lecture lors de la détermination du point final d'un titrage peut être due à une estimation erronée de la position de l'aiguille entre deux divisions d'échelle.
- **Erreur environnementale** : Une variation de température peut affecter la solubilité d'un composé, entraînant des erreurs dans les mesures de concentration.

Le schéma illustré ci-dessous (**figure I.2**) indique les différentes sources responsables des erreurs d'un résultat de mesure.

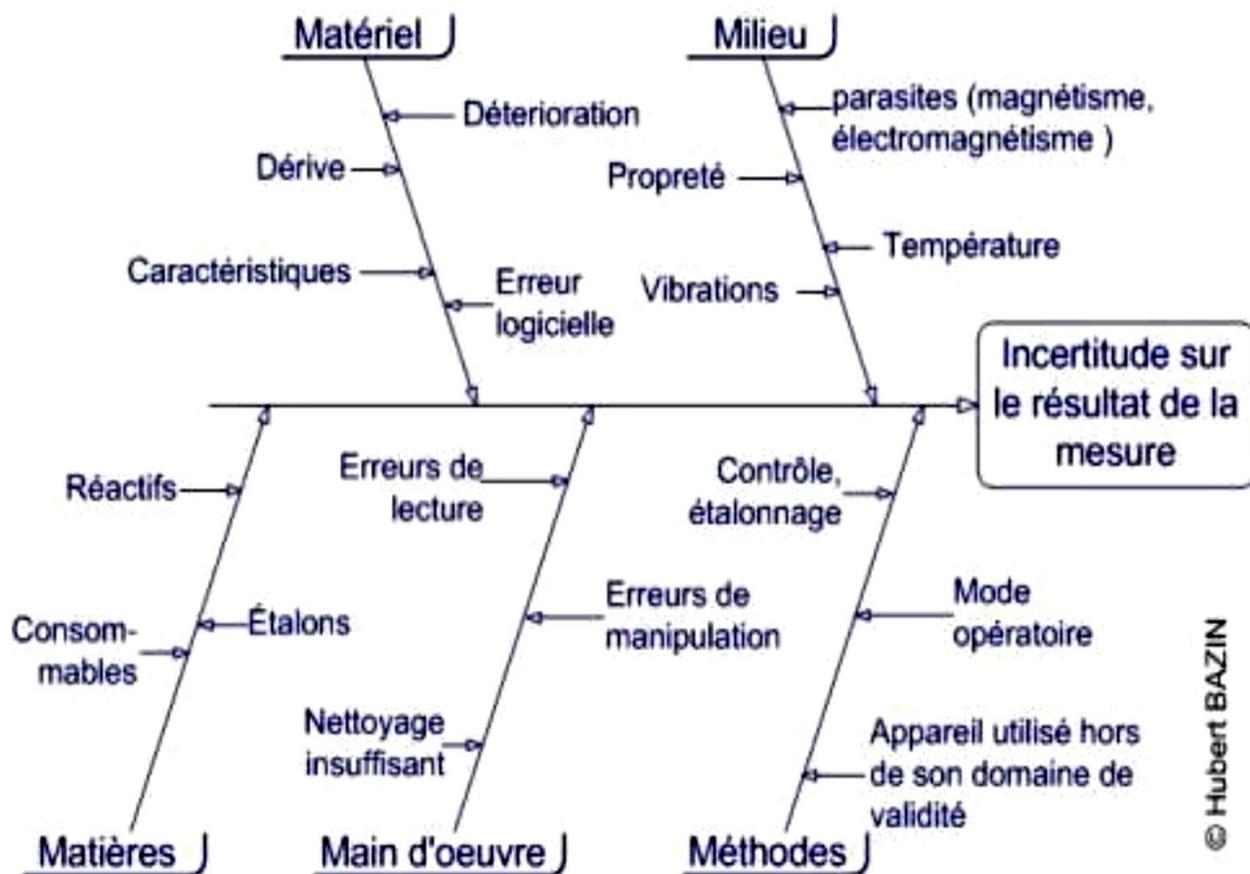


Figure I.2 : Diagramme d'Ishikawa des différentes sources d'erreurs en une analyse chimique.

3. Présentation d'un résultat

3.1 Format et unités

Les résultats expérimentaux doivent être présentés avec une clarté et une précision suffisantes. Les unités doivent être spécifiées, et les chiffres significatifs doivent être respectés.

Exemple : Un résultat de concentration peut être présenté comme suit :

$$C=0.125\pm 0.002 \text{ mol/L}$$

Où 0.125 est la valeur mesurée et 0.002 est l'incertitude.

3.2 Importance de la transparence et de la traçabilité

- La transparence dans la présentation des résultats est essentielle pour permettre la reproduction des expériences par d'autres chercheurs. Cela inclut la documentation des conditions expérimentales, des instruments utilisés et des méthodes de calcul.
- La traçabilité des résultats implique de documenter toutes les étapes de l'expérience, y compris les conditions expérimentales, les instruments utilisés et les méthodes de calcul. Cela permet de garantir que les résultats peuvent être reproduits et validés par d'autres chercheurs.

4. Propagation des erreurs

4.1 Règles de propagation des erreurs

La propagation des erreurs est un concept important en chimie analytique, car les erreurs dans les mesures initiales peuvent affecter les résultats finaux. Voici les règles de base pour la propagation des erreurs dans les calculs arithmétiques :

- **Addition et soustraction** : L'erreur absolue est la racine carrée de la somme des carrés des erreurs absolues des mesures individuelles.

Exemple :

$$Y = a + b + c$$

$$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2}$$

- **Multiplication et division** : L'erreur relative est la racine carrée de la somme des carrés des erreurs relatives des mesures individuelles.

Exemple :

$$Y = \frac{a \times b}{c}$$

$$\frac{S_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2}$$

- **Exponentiation** :

Exemple :

$$Y = a^x$$

$$\frac{S_y}{y} = x \left(\frac{S_a}{a} \right)$$

• **Logarithme :**

Exemple :

$$Y = \log_{10} a$$

$$S_y = 0.434 \left(\frac{S_a}{a} \right)$$

4.2 Exercices pratiques

Exercice 1 : Propagation des erreurs dans une addition

- **Énoncé :** Un chimiste mesure deux masses : $m_1=12.5\pm 0.1$ g et $m_2=8.75\pm 0.05$ g. Calculez la masse totale et son incertitude.

• **Solution :**

$$m_{total} = m_1 + m_2 = 12.5 + 8.75 = 21.25 \text{ g}$$

$$S_{m_{total}} = \sqrt{(0.1)^2 + (0.05)^2} = \sqrt{0.01 + 0.0025} = \sqrt{0.0125} \approx 0.11 \text{ g}$$

Donc, la masse totale est 21.25 ± 0.11 g.

Exercice 2 : Propagation des erreurs dans une multiplication

- **Énoncé :** Un chimiste mesure la longueur $L=10.0\pm 0.1$ cm et la largeur $l=5.0\pm 0.05$ cm d'un rectangle. Calculez l'aire A et son incertitude.

• **Solution :**

$$A = L \times l = 10.0 \times 5.0 = 50.0 \text{ cm}^2$$

$$\frac{S_A}{A} = \sqrt{\left(\frac{S_L}{L}\right)^2 + \left(\frac{S_l}{l}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.1}{10.0}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{5.0}\right)^2}$$

$$= \sqrt{(0.01)^2 + (0.01)^2} = \sqrt{0.0001 + 0.0001} = \sqrt{0.0002} \approx 0.014$$

$$S_A = 50.0 \times 0.014 \approx 0.7 \text{ cm}^2$$

Donc, l'aire est $50.0 \pm 0.7 \text{ cm}^2$

Exercice 3 : Propagation des erreurs dans une division

- **Énoncé** : Un chimiste mesure la masse $m=25.0 \pm 0.2 \text{ g}$ et le volume $V=10.0 \pm 0.1 \text{ mL}$. Calculez la densité ρ et son incertitude.
- **Solution** :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{25}{10} = 2.5 \text{ g/mL}$$

$$\frac{S_\rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{S_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{S_L}{L}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.2}{25.0}\right)^2 + \left(\frac{0.1}{10.0}\right)^2}$$

$$= \sqrt{(0.008)^2 + (0.01)^2} = \sqrt{0.000064 + 0.0001} = \sqrt{0.000164} \approx 0.0128$$

$$S_\rho = 2.50 \times 0.0128 \approx 0.032 \text{ g/mL}$$

Donc, la densité est $2.50 \pm 0.032 \text{ g/mL}$

4.1 Propagation des erreurs systématiques

Les erreurs systématiques sont constantes et affectent les résultats des mesures de manière prévisible, souvent dues à des défauts instrumentaux ou des biais méthodologiques. Leur propagation dépend de la relation entre les variables mesurées et le signal analytique, et peut être linéaire ou multiplicative.

4.1.1 Combinaison linéaire

Lorsque y est une fonction linéaire des mesures a , b , c , etc.

Par exemple : $y = k + k_a \times a + k_b \times b + k_c \times c + \dots$

L'erreur systématique totale Δy est la somme des erreurs des quantités mesurées :

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

Il est important de prendre en compte le signe des erreurs, car elles peuvent être positives ou négatives.

4.1.2 Expressions multiplicatives

Lorsque y dépend des quantités mesurées par multiplication (exemple : $y = k \times a^b \times c^c$), l'erreur relative de y est la somme des erreurs relatives des variables mesurées :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c}$$

Si une quantité est élevée à une puissance (exemple : $y = b^n$), l'erreur est multipliée par l'exposant n :

$$\Delta y = n \times \Delta b$$

Considérations supplémentaires

Dans des situations complexes, comme les analyses multivariées (chimométrie), les erreurs peuvent interagir et nécessitent des méthodes avancées (analyse de sensibilité, matrices de covariance, simulations Monte Carlo) pour une estimation précise de la propagation des erreurs.

La propagation des erreurs systématiques est essentielle pour valider les résultats expérimentaux. Selon le type de relation entre les mesures et le signal, l'erreur se propage de manière linéaire ou multiplicative, et une maîtrise de ces principes est cruciale pour des analyses précises, notamment en chimie analytique et chimométrie.

5. Détection des erreurs instrumentales

5.1 Analyse d'un matériel de référence

- **Matériel de référence certifié (SRMs)** : Ces échantillons, commercialisés par le NIST (National Institute of Standards and Technology), ont une composition connue et sont utilisés pour vérifier la justesse des instruments. Par exemple, un échantillon de référence peut être utilisé pour calibrer un spectrophotomètre.

5.2 Détermination en blanc

- **Analyse à blanc** : Cette méthode consiste à analyser un échantillon sans analyte (blanc) dans les mêmes conditions que l'échantillon réel. Si le résultat n'est pas nul, cela indique une erreur systématique due à une contamination ou à une interférence.

5.3 Analyse indépendante

- **Méthode alternative** : En l'absence d'échantillons de référence, une analyse par une autre méthode analytique peut être utilisée pour vérifier les résultats.

6. Minimisation des erreurs instrumentales

6.1 Séparation

- **Techniques de séparation** : La filtration, la précipitation, la dialyse, la volatilisation, l'extraction et la chromatographie sont des méthodes utilisées pour éliminer les interférences et minimiser les erreurs.

6.2 La dilution

- **Dilution** : Cette méthode est utilisée pour réduire l'effet des interférents sans affecter la détectabilité de l'analyte.

6.3 Saturation, modification de la matrice et agent masquant

- **Saturation** : Ajouter un interférent au blanc, aux étalons et à l'échantillon pour rendre l'effet de l'interférence indépendant de sa concentration initiale.
- **Modification de la matrice** : Ajouter des substances non interférentes pour obtenir des résultats indépendants des concentrations d'interférents.
- **Agent masquant** : Ajouter un réactif qui forme un complexe avec l'interférent, empêchant ainsi son interférence.

6.4 Méthode de standard interne

- **Standard interne** : Cette méthode consiste à ajouter un élément de référence à l'étalon et aux solutions d'échantillon pour corriger les déviations de la linéarité de la droite de calibration.

7. Chiffres significatifs

7.1 Définition

- **Chiffres significatifs** : Les chiffres significatifs désignent la précision d'une mesure. Ils incluent les chiffres certains et le premier chiffre incertain.

7.2 Règles pour les zéros

- **Zéros du début** : Les zéros avant les chiffres non nuls ne sont pas significatifs.
- **Zéros captifs** : Les zéros entre deux chiffres non nuls sont significatifs.
- **Zéros de la fin** : Les zéros après la virgule sont significatifs.

7.3 Règles pour les calculs

- **Addition et soustraction** : Le résultat ne peut avoir plus de décimales que le nombre qui en a le moins.
- **Multiplication et division** : Le résultat ne peut avoir plus de chiffres significatifs que la valeur la moins précise.

Exercices d'applications

Exercice 1 :

Un laborantin effectue trois prélèvements d'un volume de 8.765 mL à l'aide d'une pipette de 10 mL. La déviation standard de chaque prélèvement est de 0.004 mL.

1. Calculez l'erreur absolue et relative du volume total prélevé.

Solution:

1. **Volume total prélevé :**

$$V_{\text{tot}} = 8.765 + 8.765 + 8.765 = 26.295 \text{ mL}$$

2. **Erreur absolue du volume total :**

$$S = \sqrt{(0.004)^2 + (0.004)^2 + (0.004)^2} = \sqrt{0.000048} \approx 0.00693 \text{ mL}$$

3. **Erreur relative en pourcentage :**

$$\text{Erreur relative} = \frac{0.00693}{26.295} \times 100 \approx 0.0264\%$$

4. **Résultat final :**

$$V_{\text{tot}} = 26.295 \pm 0.0069 \text{ mL}$$

Exercice 2 :

La quantité de charge Q en coulombs passant à travers un circuit électrique est exprimée par la formule :

$$Q = I \times t$$

où :

- $I = 0.25 \pm 0.02 \text{ A}$ (courant en ampères),
- $t = 120 \pm 2 \text{ s}$ (temps en secondes).

Calculez l'erreur absolue de la charge totale Q .

Solution :

1. **Charge totale :**

$$Q = I \times t = 0.25 \times 120 = 30 \text{ C}$$

2. **Erreur relative de Q :**

$$\frac{S_Q}{Q} = \sqrt{\left(\frac{0.02}{0.25}\right)^2 + \left(\frac{2}{120}\right)^2} = \sqrt{(0.08)^2 + (0.0167)^2} = \sqrt{0.0064 + 0.000278} \approx 0.0817$$

3. **Erreur absolue de Q :**

$$S_Q = Q \times 0.0817 = 30 \times 0.0817 \approx 2.45 \text{ C}$$

4. **Résultat final :**

$$Q = 30 \pm 2.45 \text{ C}$$

Exercice 3 :

On cherche à déterminer la masse volumique ρ d'un liquide. Les mesures sont les suivantes :

- Masse : $m = 52.4 \pm 0.4 \text{ g}$,
- Volume : $V = 80.0 \pm 0.3 \text{ mL}$.

Calculez l'erreur absolue et relative de la masse volumique ρ .

Solution :

1. **Masse volumique :**

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{52.4}{80.0} = 0.655 \text{ g/mL}$$

2. **Erreur relative de ρ :**

$$\frac{S_\rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{0.4}{52.4}\right)^2 + \left(\frac{0.3}{80.0}\right)^2} = \sqrt{(0.00763)^2 + (0.00375)^2} = \sqrt{0.0000582 + 0.0000141} \\ \approx 0.0085$$

3. **Erreur absolue de ρ :**

$$S_\rho = \rho \times 0.0085 = 0.655 \times 0.0085 \approx 0.00557 \text{ g/mL}$$

4. **Résultat final :**

$$\rho = 0.655 \pm 0.0056 \text{ g/mL}$$

Exercice 4 :

Une quantité de sodium 3.50 ± 0.05 g est dissoute dans un volume d'eau pure de 250 mL, avec une incertitude de mesure estimée à 3 mL.

Calculez l'erreur absolue et relative de la concentration massique de cette solution.

Solution :**1. Concentration massique :**

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{3.50}{0.250} = 14.0 \text{ g/L}$$

2. Erreur relative de ρ :

$$\frac{S_\rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{0.05}{3.50}\right)^2 + \left(\frac{3}{250}\right)^2} = \sqrt{(0.0143)^2 + (0.012)^2} = \sqrt{0.000204 + 0.000144} \approx 0.0186$$

3. Erreur absolue de ρ :

$$S_\rho = \rho \times 0.0186 = 14.0 \times 0.0186 \approx 0.260 \text{ g/L}$$

4. Résultat final :

$$\rho = 14.0 \pm 0.26 \text{ g/L}$$

Chapitre II :

Validation des Méthodes d'Analyses

Chapitre II : Validation des Méthodes d'Analyses

Introduction

La validation des méthodes d'analyse est une étape essentielle en chimie analytique, permettant de garantir que les résultats obtenus sont fiables, précis, et reproductibles. Que ce soit dans le domaine pharmaceutique, environnemental, ou alimentaire, la validation des méthodes est un processus rigoureux qui assure la qualité des données analytiques. Ce chapitre explore en détail les concepts clés de la validation des méthodes, les critères de performance, les plans expérimentaux, et les calculs statistiques nécessaires pour valider une méthode d'analyse. Nous aborderons également la notion d'incertitude de mesure et les applications pratiques de la validation dans différents contextes analytiques.

1. Description d'une méthode d'analyse

Une analyse chimique est une suite d'opérations élémentaires indépendantes, qui commencent par le prélèvement d'un échantillon (prise d'essai) et aboutissent à l'expression d'un résultat d'analyse. Ce résultat doit être validé pour garantir sa fiabilité et sa pertinence.

1.1 Les étapes clés d'une méthode d'analyse incluent :

1. **Prélèvement de l'échantillon** : Le prélèvement consiste à collecter un échantillon représentatif de la matrice à analyser. Cette étape est cruciale car un échantillon non représentatif peut conduire à des résultats erronés. Dans l'analyse de l'eau potable, un échantillon est prélevé à différents points du réseau de distribution pour s'assurer que les résultats reflètent la qualité globale de l'eau.
2. **Préparation de l'échantillon** : La préparation de l'échantillon inclut des étapes telles que l'extraction, la filtration, ou la dilution pour isoler l'analyte de la matrice. Dans l'analyse des pesticides dans les fruits, l'échantillon est broyé, puis extrait avec un solvant organique pour isoler les pesticides.
3. **Mesure** : La mesure est l'étape où l'analyte est quantifié ou identifié à l'aide d'une méthode analytique (par exemple, chromatographie, spectrométrie). La concentration d'un médicament dans le sang peut être mesurée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC).

4. **Validation des résultats** : La validation des résultats consiste à vérifier que les données obtenues sont précises, justes, et reproductibles. Après une analyse, les résultats sont comparés à des matériaux de référence certifiés pour s'assurer de leur exactitude.

1.2 Le choix des conditions opératoires dépend de plusieurs facteurs :

- **Analyte** : L'analyte est la substance à mesurer. Sa nature chimique (organique, inorganique, polarité, etc.) influence le choix de la méthode. Pour analyser un composé organique volatil, on peut utiliser la chromatographie en phase gazeuse (GC).
- **Matrice** : La matrice est le milieu dans lequel se trouve l'analyte (solide, liquide, gazeux). Elle peut contenir des interférences qui affectent l'analyse. Dans l'analyse des métaux lourds dans le sol, la matrice complexe nécessite une préparation spécifique pour éliminer les interférences.
- **Méthode de mesure** : La méthode de mesure doit être adaptée à l'analyte et à la matrice. Les méthodes instrumentales (HPLC, spectrométrie de masse) sont souvent préférées pour leur précision. Pour mesurer la concentration d'un médicament dans le plasma, on utilise souvent la spectrométrie de masse.
- **Laboratoire** : Les ressources disponibles (équipements, réactifs, personnel) influencent le choix de la méthode. Un laboratoire équipé d'un spectromètre de masse pourra utiliser cette technique pour des analyses sensibles.

Erreurs analytiques : La majorité des erreurs surviennent lors de la phase de préparation de l'échantillon, d'où l'importance de bien valider cette étape.

2. Classification des méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse peuvent être classées en deux grandes catégories : les méthodes classiques et les méthodes instrumentales.

2.1 Les méthodes classiques

Les méthodes classiques reposent sur des techniques de séparation physico-chimiques telles que la précipitation, l'extraction, ou la distillation. Elles sont utilisées pour des analyses qualitatives et quantitatives.

- **Analyse qualitative** : Identification des composants par leurs propriétés physiques (couleur, température de fusion, solubilité, etc.). La réaction de Fehling permet de détecter la présence de sucres réducteurs par la formation d'un précipité rouge.
- **Analyse quantitative** : Détermination de la quantité d'analyte par des méthodes gravimétriques (mesure de masse) ou volumétriques (titrage). Le dosage de l'acide acétique dans le vinaigre peut être réalisé par titrage avec une solution de soude.

Limites : Ces méthodes sont de moins en moins utilisées en raison de l'émergence des méthodes instrumentales, plus rapides et plus précises.

Exemples de méthodes classiques utilisées dans l'analyse des aliments : Ces méthodes sont essentielles pour analyser la composition des aliments et garantir leur qualité, leur sécurité ainsi que leur conformité aux normes sanitaires.

- **Méthode Kjeldahl** : Détermine la teneur en azote pour estimer les protéines dans les aliments.
- **Méthode Soxhlet** : Permet d'extraire et de quantifier les matières grasses d'un aliment.
- **Méthode de Gerber** : Mesure la teneur en matières grasses du lait par une réaction chimique spécifique.
- **Méthode Charpentier-Volhard** : Détermine la teneur en halogènes (comme le chlore) par titration.
- **Méthode de Bertrand** : Évalue le taux de sucres réducteurs, souvent dans les jus de fruits.
- **Dessiccation à 102 °C** : Mesure la teneur en eau d'un aliment en le chauffant pour éliminer l'humidité.
- **Incineration** : Détermine la teneur en cendres pour évaluer la quantité de minéraux dans un échantillon alimentaire.

2.2 Les méthodes instrumentales

Les méthodes instrumentales exploitent des phénomènes physiques (conductivité, absorbance, fluorescence, rapport masse/charge) pour quantifier directement les analytes. Elles sont plus sensibles et spécifiques que les méthodes classiques.

- **HPLC** (Chromatographie Liquide à Haute Performance) : Cette technique permet de séparer et de quantifier des composés dans un mélange complexe. Elle est largement utilisée dans l'industrie pharmaceutique pour analyser les médicaments.
- **Spectrométrie de masse** : Cette méthode permet d'identifier et de quantifier des molécules en mesurant leur rapport masse/charge. Elle est utilisée pour détecter des traces de contaminants dans l'environnement.
- **UV-Visible** : Cette technique mesure l'absorbance de la lumière par l'analyte. Elle est couramment utilisée pour quantifier des composés organiques dans des solutions.
- **IR** (Infrarouge) : Cette méthode identifie les composés par leur spectre d'absorption dans l'infrarouge. Elle est utilisée pour analyser les structures moléculaires.

Classification des méthodes analytiques :

Les méthodes peuvent également être classées en fonction de la concentration de l'analyte et de la taille de l'échantillon :

Tableau II.1 : Classification des méthodes analytiques.

Concentration d'analyte	Type de constituant	Taille d'échantillon	Type d'analyse
1 à 100%	Constituant majeur	>0.1 g	Micro-analyse
0.01% à 1%	Mineur	0.01 à 0.1 g	Semi-micro
1 ppb à 100 ppm	Trace	0.0001 à 0.01 g	Micro-analyse
<1 ppb	Ultra trace	<10 ⁻⁴ g	Ultra micro-analyse

On distingue deux types de méthodes analytiques :

Méthodes quantitatives : elles fournissent un résultat chiffré sur une échelle continue, dont les limites sont connues, en relation directe avec la quantité (ou l'activité) de l'analyte recherché ;

Méthodes qualitatives : elles fournissent une information de type présence/absence, ou éventuellement sur une présence supérieure à un témoin. Il existe parfois une part de subjectivité dans la comparaison au témoin positif ou négatif.

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

Le choix d'une méthode d'analyse dépend de plusieurs critères, notamment la nature du problème analytique, la quantité d'échantillon disponible, et les interférences potentielles.

Questions à se poser pour choisir une méthode :

1. **Quelle exactitude est requise ?** L'exactitude est la proximité entre la valeur mesurée et la valeur vraie. Elle est cruciale pour les analyses critiques comme les dosages de médicaments. Dans l'industrie pharmaceutique, une exactitude élevée est nécessaire pour garantir la sécurité des patients.
2. **Quelle est la quantité d'échantillon disponible ?** La quantité d'échantillon disponible peut limiter le choix de la méthode. Les méthodes micro-analytiques sont adaptées pour les petits échantillons. Pour analyser des échantillons de sang prélevés sur des nouveau-nés, on utilise des méthodes micro-analytiques.
3. **Quel est l'intervalle de concentration de l'analyte ?** L'intervalle de concentration détermine la sensibilité requise de la méthode. Les méthodes sensibles sont nécessaires pour les analyses de traces. Pour détecter des métaux lourds à des concentrations infimes dans l'eau, on utilise la spectrométrie de masse.
4. **Quels sont les composants de l'échantillon qui peuvent causer des interférences ?** Les interférences sont des composants de la matrice qui peuvent fausser les résultats. La méthode doit être spécifique à l'analyte. Dans l'analyse des pesticides dans les aliments, les lipides peuvent interférer et doivent être éliminés.
5. **Quelles sont les propriétés physiques et chimiques de la matrice ?** La matrice peut influencer la méthode d'analyse. Une matrice solide nécessite une préparation spécifique. Pour analyser des métaux dans le sol, on utilise une digestion acide pour solubiliser les métaux.

6. **Combien d'échantillons doivent être analysés ?** Le nombre d'échantillons influence le choix de la méthode. Les méthodes automatisées sont préférées pour les grands volumes. Dans les laboratoires de contrôle qualité, les méthodes automatisées sont utilisées pour analyser des centaines d'échantillons par jour.

Critères de performance :

- **Limite de détection (LD) :** La plus petite quantité d'analyte détectable. Par exemple, dans l'analyse des traces de métaux lourds dans l'eau, la limite de détection est cruciale pour s'assurer que les concentrations infimes sont bien détectées.

Chaque technique d'analyse a sa propre limite de détection. Pour les méthodes employant des droites d'étalonnage, la limite de détection est définie 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.

Limite de détection d'une méthode (LDM) : C'est la plus faible concentration d'un composé qui peut être détectée dans une matrice réelle.

- **Qualitative :** La sensibilité diagnostique est la probabilité qu'un dispositif donne un résultat positif en présence du marqueur cible. La spécificité diagnostique est la probabilité qu'un dispositif donne un résultat négatif en absence du marqueur cible.
- **Quantitative :** La sensibilité analytique (à ne pas confondre avec la sensibilité d'une technique) est la plus faible quantité d'analyte détectable dans un échantillon, également appelée seuil de détection ou limite de détection (SD).

La détermination de la **limite de détection d'une méthode (LDM)** se fait en trois étapes :

Estimation de la LDM : Estimation préliminaire de la limite de détection.

Établissement de la LDM : Définition de la LDM basée sur les résultats expérimentaux.

Évaluation du ratio de conformité : Vérification de la validité de la LDM estimée en calculant le ratio de conformité.

Ratio de conformité (R) : Le calcul du ratio de conformité permet d'évaluer la validité d'une méthode pour établir une limite de détection. En général, si le résultat du ratio R utilisé pour déterminer cette limite est inférieur ou égal à 4, il est nécessaire de recommencer la procédure en utilisant un échantillon avec une concentration plus élevée.

- Si $4 < R < 10$, la concentration utilisée est adéquate.
 - Si $R < 4$, cela indique que la limite réelle de détection de la méthode est plus élevée que celle estimée lors des essais. Il faut alors reprendre les essais en ajustant la limite de détection estimée et la concentration de l'échantillon utilisé.
 - Si $R > 10$, cela suggère que la limite réelle de détection est plus faible que celle estimée, et qu'il est nécessaire de réévaluer la limite de détection et la concentration de l'échantillon.
- **Limite de quantification (LQ) :** La plus petite quantité d'analyte quantifiable avec fiabilité. Par exemple, dans l'analyse des médicaments dans le sang, la limite de quantification doit être suffisamment basse pour détecter des concentrations thérapeutiques.

$$LQ = y_B + 10 S_B$$

C'est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LD.

- **Domaine de linéarité :** La gamme de concentrations où la réponse est linéaire. Par exemple, dans l'analyse des polluants dans l'air, le domaine de linéarité doit couvrir les concentrations attendues dans l'environnement.
- **Sensibilité :** La capacité de la méthode à détecter de faibles concentrations. Par exemple, dans l'analyse des hormones dans le sang, une méthode sensible est nécessaire pour détecter des concentrations nanomolaires. Lorsque l'on parle de paramètres ayant une courbe d'étalonnage linéaire, la sensibilité peut être définie comme la pente moyenne de la tangente de deux courbes au minimum.

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

- Autrement dit, elle correspond au rapport entre le signal mesuré et la concentration d'un étalon, dans la plage pratique de la courbe. Voir le graphique ci-dessous.

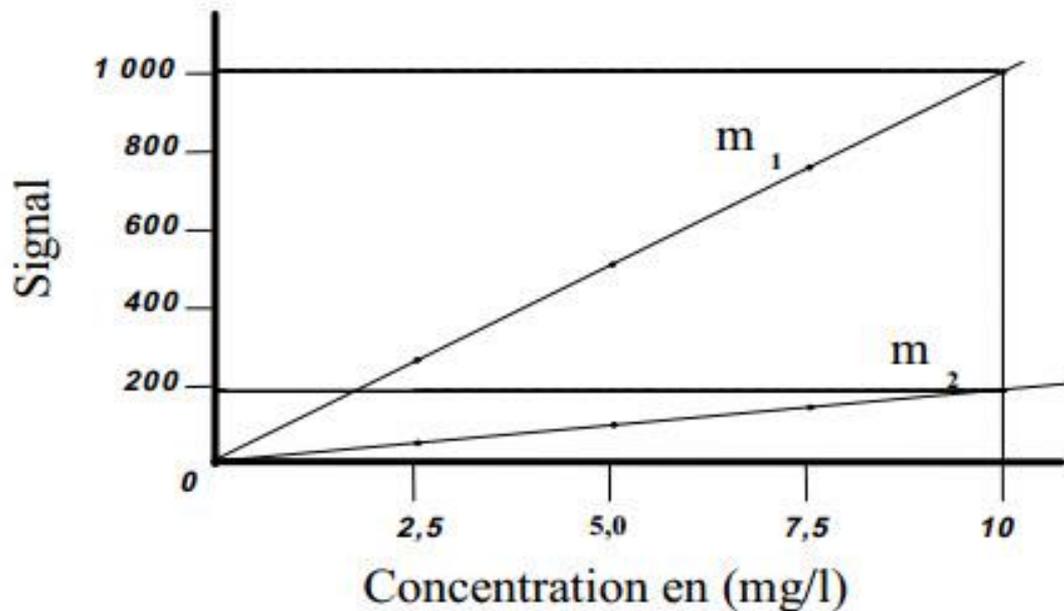


Figure II.1 : La sensibilité = La pente.

- **Fidélité** : La fidélité à un niveau donné se réfère à la cohérence des résultats obtenus lorsqu'un même procédé expérimental est appliqué plusieurs fois (par exemple, n=10 réplicats) dans des conditions spécifiques. Elle est souvent exprimée en termes de répétabilité, reproductibilité ou réplicabilité, selon les modalités de l'essai. Dans le contexte de l'analyse des contaminants alimentaires, la fidélité est primordiale pour assurer la cohérence des résultats, que ce soit dans le même laboratoire (répétabilité) ou entre différents laboratoires (reproductibilité).
- **Réplicabilité** : La réplicabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels successifs obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire et dans les conditions suivantes : même analyste, même appareil, même jour.
- **Répétabilité** : La répétabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire et dont au moins l'un des éléments suivants est différent : l'analyste, l'appareil, le jour.
- **Reproductibilité** : La reproductibilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai

dans des laboratoires différents et dans les conditions suivantes : analyste différent, appareil différent, jour différent ou même jour.

- **Justesse** : L'accord entre la valeur mesurée et la valeur vraie. Par exemple, dans l'analyse des vitamines dans les compléments alimentaires, la justesse est cruciale pour garantir que les étiquettes sont correctes.

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

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

Avec :

V_o : moyenne des valeurs observées.

V_s : valeur suggérée.

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

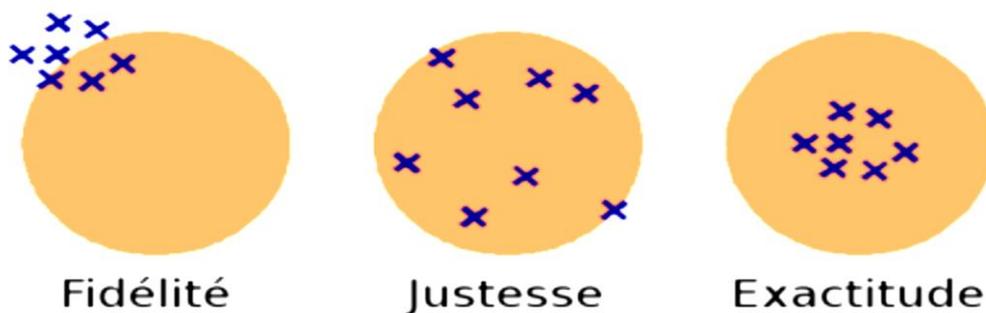


Figure II.2 : Comparaison schématique entre la justesse, exactitude et fidélité.

- **Robustesse** : La résistance de la méthode aux variations des conditions expérimentales. Par exemple, dans l'analyse des médicaments, la robustesse est importante pour s'assurer que les résultats sont fiables même si les conditions de laboratoire varient légèrement.
- **Spécificité** : La capacité de la méthode à mesurer uniquement l'analyte d'intérêt. Par exemple, dans l'analyse des allergènes dans les aliments, la spécificité est cruciale pour éviter les faux positifs.
- **Rapidité** : Le temps nécessaire pour réaliser l'analyse. Par exemple, dans les laboratoires de contrôle qualité, une méthode rapide est nécessaire pour analyser un grand nombre d'échantillons en peu de temps.

4. Calculs statistiques de validation des méthodes

La validation des méthodes repose sur des calculs statistiques pour évaluer la précision, la justesse, et la reproductibilité.

Tests statistiques couramment utilisés :

- **Test t** : Utilisé pour comparer les moyennes de deux groupes. Par exemple, il peut être utilisé pour comparer les résultats obtenus avec deux méthodes différentes.
- **ANOVA (Analyse de Variance)** : Utilisé pour comparer les moyennes de plus de deux groupes. Par exemple, il peut être utilisé pour évaluer l'effet de différents facteurs sur la réponse analytique.

Exemple de calculs :

- **Calcul de la répétabilité** : Pour une série de 10 mesures, l'écart-type est calculé pour évaluer la variabilité des résultats.
- **Calcul de la justesse** : La justesse peut être calculée en comparant la moyenne des résultats obtenus avec la valeur de référence. Par exemple, si la valeur de référence est de 100 mg/L et que la moyenne des résultats est de 98 mg/L, la justesse est de 98 %.

5. Notion d'incertitude de mesure

5.1 Définition et quantification

L'incertitude de mesure est une estimation de la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande. Elle est souvent exprimée sous forme d'intervalle de confiance. Par exemple, une mesure de 100 mg/L avec une incertitude de ± 2 mg/L signifie que la vraie valeur se situe probablement entre 98 et 102 mg/L.

5.2 Importance de la déclaration des incertitudes

La déclaration des incertitudes est essentielle pour interpréter correctement les résultats d'analyse. Elle permet de prendre des décisions éclairées basées sur les données. Par exemple, dans le contrôle de qualité, une incertitude élevée peut indiquer la nécessité de revoir la méthode d'analyse.

La méthode des 5 M

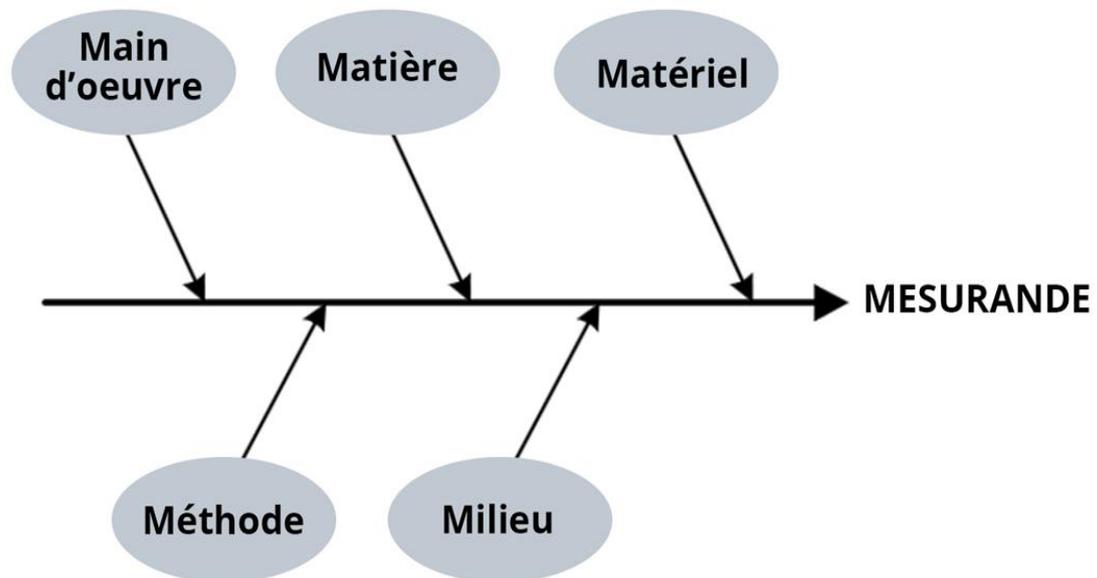


Figure II.3 : diagramme générale des 5 M basé sur le Diagramme d'Ishikawa.

La méthode dite des 5 M est recommandée pour recenser et évaluer les différents facteurs influents sur l'incertitude de mesure. Elle est basée sur un diagramme dit d'Ishikawa (voir figure). Les facteurs influents sont classés selon 5 rubriques : main-d'oeuvre, méthode, matière, milieu et matériel. Dans chaque rubrique des échelles supplémentaires font apparaître les causes et éventuellement les sous-causes

Un axe horizontal représente la mesurande. Sur cet axe, de gauche à droite : Main d'oeuvre, Méthode, Matière, Milieu et Matériel.

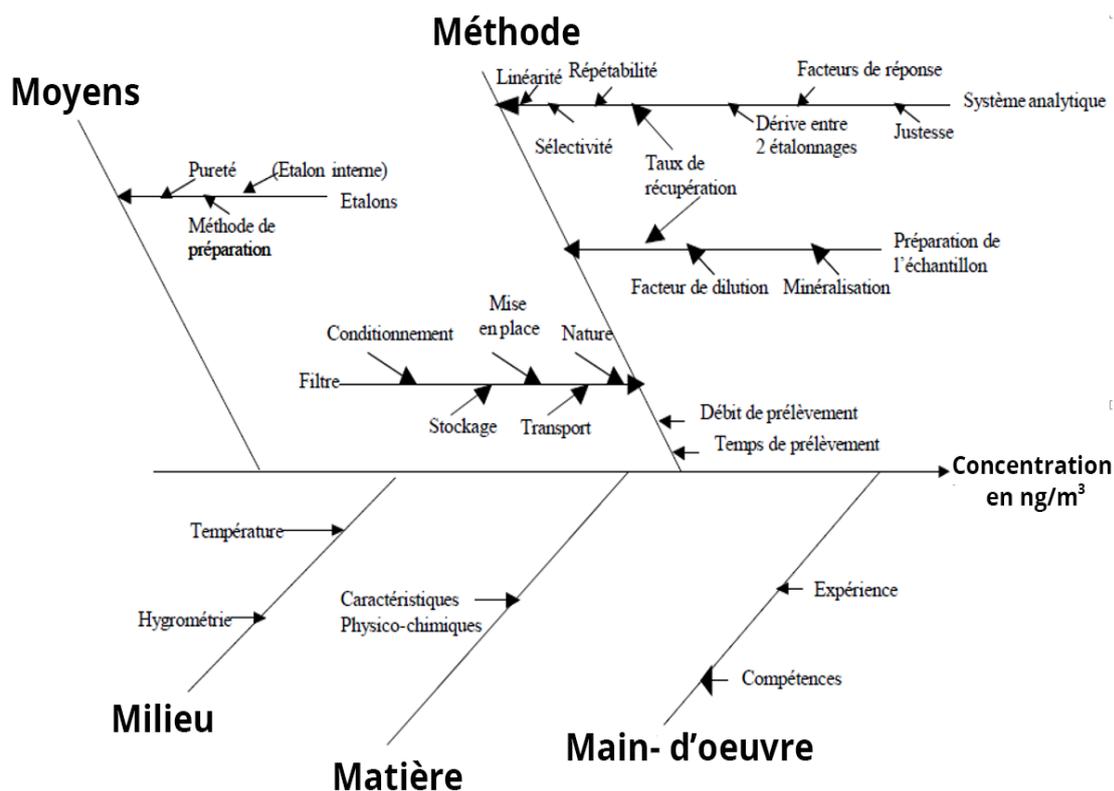


Figure II.4 : Exemple d'application de la méthode des 5 M : mesurage de métaux (Pb, Cd, As, Ni) dans les particules de poussière atmosphériques.

Connaitre les différentes sources d'incertitude est important : d'une part cela permet de réduire les incertitudes et d'améliorer la qualité du résultat de mesure, et d'autre part cela permet de savoir ce qu'il est important de contrôler pour assurer un résultat de qualité.

6. Applications : validation de méthodes d'analyse

6.1 Études de cas

- **Analyse de traces :** Dans l'analyse de traces de métaux lourds dans l'eau, la validation de la méthode inclut l'évaluation de la sensibilité, de la spécificité, et de la limite de détection.
- **Contrôle de qualité :** Dans l'industrie pharmaceutique, la validation des méthodes d'analyse est cruciale pour garantir la qualité des produits. Par exemple, la validation d'une méthode HPLC pour la quantification d'un principe actif inclut l'évaluation de la précision, de la justesse, et de la robustesse.

6.2 Exemples concrets

- **Produits manufacturés** : Dans l'industrie alimentaire, la validation des méthodes d'analyse est utilisée pour garantir la sécurité des produits. Par exemple, la validation d'une méthode pour la détection d'allergènes inclut l'évaluation de la spécificité et de la sensibilité.
- **Produits naturels** : Dans l'analyse des huiles essentielles, la validation des méthodes inclut l'évaluation de la reproductibilité et de la justesse pour garantir la qualité des produits.

Chapitre III :

Statistiques des Mesures Expérimentales

Chapitre III : Statistiques des Mesures Expérimentales

Introduction

Dans le domaine des sciences expérimentales, les mesures sont souvent sujettes à des variations dues à des erreurs aléatoires ou systématiques. Pour interpréter correctement les résultats, il est essentiel de maîtriser les outils statistiques qui permettent de quantifier ces variations et d'évaluer la fiabilité des données. Ce chapitre aborde les concepts fondamentaux de la statistique descriptive, tels que la moyenne, l'écart type, la variance, le coefficient de variation, et les limites de confiance. Ces outils sont indispensables pour analyser et valider les résultats expérimentaux.

Présentation d'un résultat expérimental :

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

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

Avec :

\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 $\bar{X} - \Delta x$

1. Moyenne et écart type

1.1 Définition de la moyenne

La **moyenne** (ou moyenne arithmétique) est une mesure de tendance centrale qui représente la valeur typique d'un ensemble de données. Elle est calculée en additionnant toutes les valeurs mesurées et en divisant par le nombre total de mesures. La formule de la moyenne est donnée par :

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Où :

- \bar{X} : moyenne des mesures,
- x_i : valeur de la i-ème mesure,
- n : nombre total de mesures.

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

La médiane représente la valeur qui se situe au centre d'un ensemble de données triées dans un ordre numérique. Lorsque le nombre de données est impair, la médiane correspond à la valeur qui se trouve exactement au milieu. Si le nombre de valeurs est pair, la médiane est calculée comme la moyenne des deux valeurs centrales. Cette mesure est particulièrement utile lorsqu'il existe des valeurs extrêmes qui peuvent fausser la moyenne, mais qui n'ont pas d'impact sur la médiane.

Exemple :

Supposons que nous ayons mesuré la concentration en plomb (en ppm) dans un échantillon d'eau potable et obtenu les résultats suivants : 19.4, 19.5, 19.6, 19.8, 20.1, 20.3. La moyenne est calculée comme suit :

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

Calcul de la médiane :

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

1.2 Définition de l'écart type

L'**écart type** (noté s) est une mesure de la dispersion des données autour de la moyenne. Il quantifie la variabilité des mesures et permet d'évaluer la précision des résultats. Plus l'écart type est faible, plus les mesures sont regroupées autour de la moyenne. La formule de l'écart type est :

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

Exemple :

Reprenons les données précédentes (19.4, 19.5, 19.6, 19.8, 20.1, 20.3 ppm).
Calculons l'écart type :

1. Calcul des écarts à la moyenne et de leurs carrés :

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{118.7}{6} = 19.8 \text{ ppm}$$

	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

2. Somme des carrés des écarts :

$$\sum (x_i - \bar{X})^2 = 0.16 + 0.09 + 0.04 + 0.00 + 0.09 + 0.25 = 0.63$$

3. Calcul de l'écart type :

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{0.63}{5}} = 0.35 \text{ ppm}$$

1.3 Utilité de la moyenne et de l'écart type

La moyenne donne une estimation de la valeur centrale des mesures. En l'absence d'erreurs systématiques, elle se rapproche de la valeur vraie. L'écart type permet de quantifier la

dispersion des mesures. Un écart type faible indique une bonne précision, tandis qu'un écart type élevé suggère une grande variabilité.

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

2. Variance et coefficient de variation

2.1 Définition de la variance

La **variance** (notée s^2) est le carré de l'écart type. Elle représente la moyenne des carrés des écarts à la moyenne. La formule de la variance est :

$$VAR = s^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{X})^2}{n - 1}$$

Exemple :

Reprenons l'exemple précédent où $s=0.35$ ppm. La variance est :

$$s^2 = (0.35)^2 = 0.1225 \text{ ppm}^2$$

2.2 Interprétation de la variance

La variance est une mesure de la dispersion des données. Elle est particulièrement utile pour comparer la variabilité de deux ensembles de données. Cependant, comme elle est exprimée en unités carrées, elle est moins intuitive que l'écart type.

2.3 Définition du coefficient de variation

Le **coefficient de variation** (CV) appelé aussi déviation standard relative est une mesure relative de la dispersion, exprimée en pourcentage. Il est calculé comme suit :

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

Exemple :

Avec $\bar{X}=19.8$ ppm et $s=0.35$ ppm, le coefficient de variation est :

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

2.4 Utilité du coefficient de variation

Le CV permet de comparer la variabilité de deux ensembles de données, même si leurs moyennes sont très différentes. Par exemple, si un autre échantillon a un CV de 5%, on peut conclure que la variabilité est plus grande dans ce deuxième échantillon.

3. Distribution des mesures et résultats

Un échantillon est généralement prélevé et reproduit dans le cadre d'une analyse quantitative. Ils présentent des résultats expérimentaux dispersés autour d'une valeur centrale. La représentation d'un résultat en tant que moyenne est insuffisante, du fait qu'elle omet d'indiquer l'incertitude de la mesure. Les informations pertinentes relatives à l'incertitude de mesure sont complétées par le calcul de l'écart type et de l'écart de mesure.

3.1 La distribution Gaussienne

La distribution gaussienne, également appelée loi normale, est l'une des lois de probabilité les plus fondamentales et les plus utilisées en statistique et en sciences expérimentales. Elle modélise la répartition des valeurs autour de la moyenne d'une population et se distingue par sa forme symétrique en cloche, connue sous le nom de courbe gaussienne (Figure III.1). Cette loi est particulièrement pertinente dans de nombreux domaines, notamment en physique, en chimie analytique, en biologie et en sciences sociales, où les phénomènes étudiés suivent souvent une distribution normale en raison du théorème central limite.

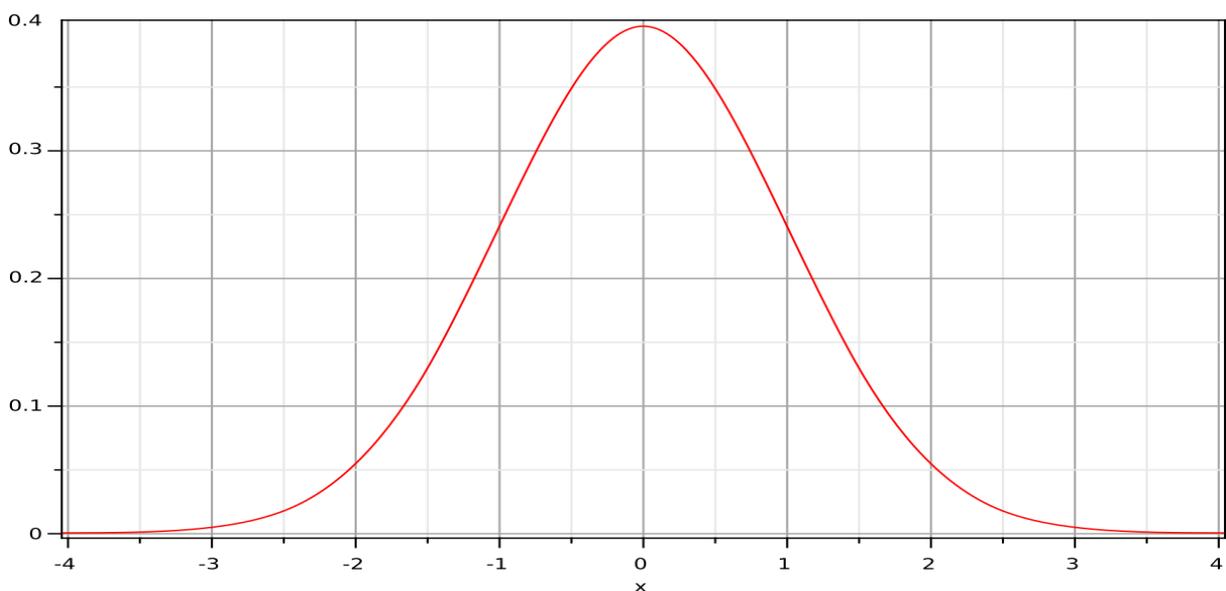


Figure III.1 : courbe de densité de probabilité de gauss.

Mathématiquement, la densité de probabilité d'une variable aléatoire X suivant une loi normale de moyenne μ et d'écart-type σ est donnée par l'expression :

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

Cette fonction traduit la probabilité d'observer une valeur x dans la population étudiée. Plus une valeur est proche de la moyenne μ , plus sa probabilité d'occurrence est élevée.

Un des aspects fondamentaux de la distribution normale est **la règle empirique des 68-95-99,7%** (Figure III.2), qui décrit la répartition des valeurs en fonction de l'écart-type σ :

- **68 %** des observations sont situées à **± 1 écart-type** autour de la moyenne.
- **95 %** des observations se trouvent dans une marge de **± 2 écarts-types** (plus précisément **1,96 σ**).
- **99,7 %** des valeurs sont contenues dans un intervalle de **± 3 écarts-types**.

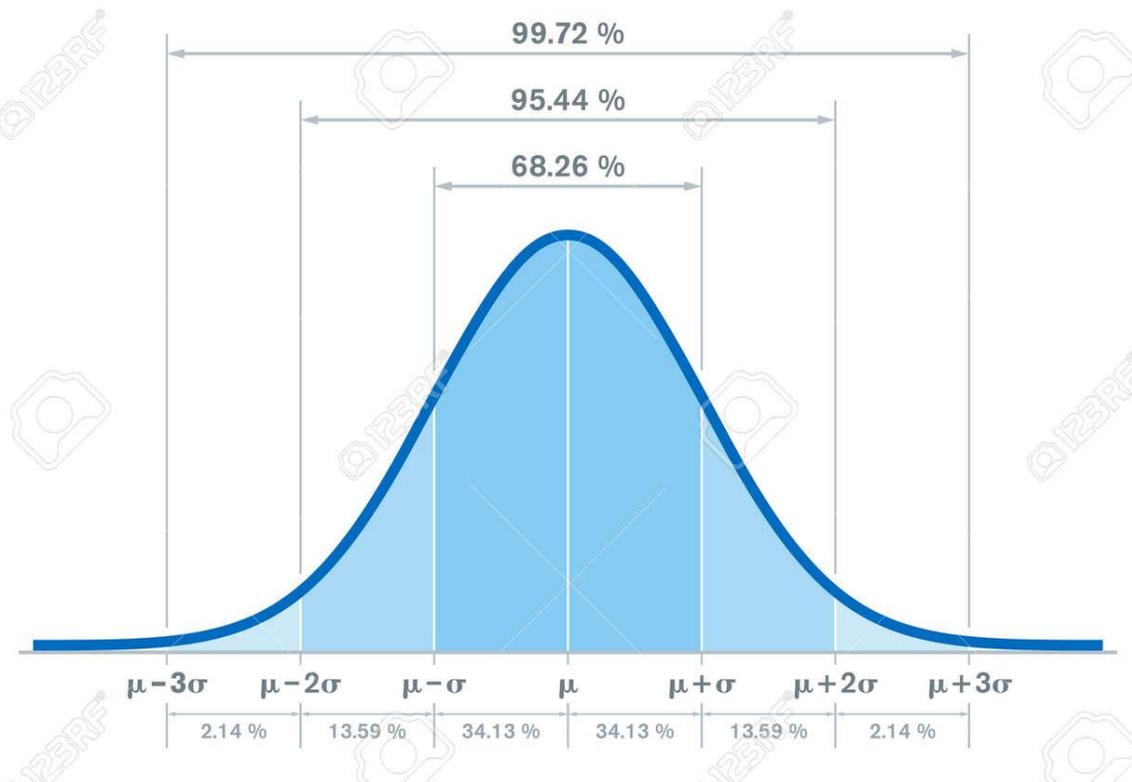


Figure III.2 : Distribution normales à différents écarts types.

Cette propriété est essentielle pour l'estimation des intervalles de confiance et l'évaluation des probabilités d'apparition d'événements rares. En chimie analytique, la loi normale intervient

fréquemment dans le traitement des données expérimentales, par exemple pour évaluer l'incertitude des mesures ou déterminer la limite de détection (LDM) d'une méthode analytique.

Exemple :

Dans une distribution normale, 95% des valeurs se situent dans l'intervalle $\mu \pm 1.96\sigma$

La proportion précise des valeurs de $f(z)$ situées dans un intervalle donné est obtenue à l'aide du tableau A.1 en annexe, qui fournit les probabilités associées à une distribution normale standardisée. Cette distribution correspond à une loi normale dont la moyenne μ est égale à 0 et l'écart-type σ est 1.

La fonction $F(z)$, appelée fonction de répartition de la loi normale standard, permet de calculer la probabilité qu'une variable aléatoire suive une valeur inférieure ou égale à z . Pour transformer une variable normale quelconque en une variable normale standardisée, on utilise la formule suivante :

$$Z = \frac{(x - \mu)}{\sigma}$$

Cette transformation permet de comparer différentes distributions normales en les ramenant à une échelle commune, facilitant ainsi l'interprétation des résultats et l'utilisation des tables statistiques.

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.

$$Z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} = \frac{(243 - 250)}{5} = -1.4$$

Selon le tableau A.1 le pourcentage est 8.08%

3.2 La distribution log-normale

La **distribution log-normale** est un modèle statistique utilisé lorsque les données présentent une **asymétrie marquée** et que leur **logarithme suit une distribution normale**. Contrairement à la loi normale, où les valeurs sont symétriquement réparties autour de la moyenne, la distribution log-normale est décalée vers la droite, avec une longue traîne positive. Elle est particulièrement utile pour représenter des phénomènes où les valeurs ne peuvent pas être négatives et varient sur plusieurs ordres de grandeur.

Ce type de distribution est couramment observé dans divers domaines scientifiques. Par exemple, dans le **sérum sanguin humain**, la **concentration d'anticorps** suit une distribution log-normale en raison de la variabilité biologique et des processus immunologiques sous-jacents. De même, en **spectroscopie de flamme**, les **dimensions des gouttelettes formées par pulvérisation** obéissent souvent à une distribution log-normale, influencées par les forces aérodynamiques et les conditions expérimentales.

Sur un graphique où la fréquence est représentée en fonction de la concentration, cette distribution se traduit par une **courbe asymétrique** (Figure III.3). Toutefois, en prenant le **logarithme des concentrations**, on obtient une **distribution normale**, ce qui permet d'appliquer plus facilement les méthodes statistiques classiques. C'est pourquoi la transformation logarithmique est souvent utilisée pour analyser des données présentant une grande variabilité ou une forte dispersion.

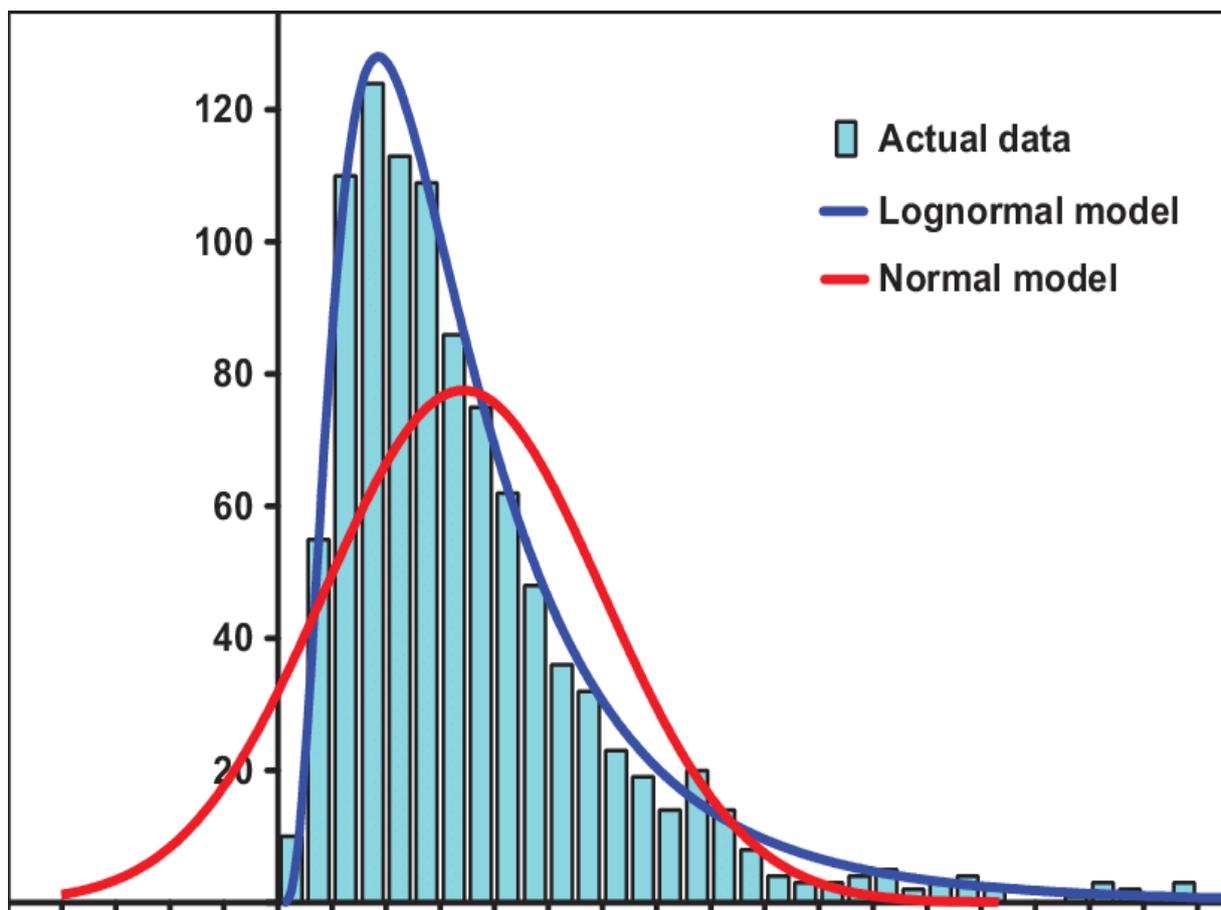


Figure III.3 : Exemple des différents types de distributions.

4. Limites de confiance

4.1 Intervalle de confiance :

Les limites de confiance correspondent à l'intervalle à l'intérieur duquel on peut raisonnablement supposer que la vraie valeur se situe. Les valeurs extrêmes de cet intervalle sont appelées limites de confiance. Le terme de confiance renvoie donc ici à la possibilité d'affirmer, avec une certaine certitude et une certaine probabilité, l'intervalle de confiance comme contenant la vraie valeur. Pratiquement, on connaît la moyenne ; dans une distribution normale, on cherche l'intervalle de la vraie valeur μ , avec 95 % des moyennes situées dans l'intervalle : x

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

4.2 Limites de confiance (LC) de la moyenne pour les petits échantillons :

Les **limites de confiance** définissent un intervalle dans lequel la valeur vraie d'une mesure a une probabilité donnée de se situer. Elles sont particulièrement utiles pour évaluer la précision d'une estimation. Pour un niveau de confiance de 95%, l'intervalle de confiance est donné par :

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

$$LC = \bar{X} \pm \left[t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \right]$$

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 essentiellement du degré de liberté et du niveau de confiance. Elle est lue dans le tableau A.2 de t Student. Pour des valeurs grandes 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 : Supposons que nous ayons mesuré la concentration en sodium dans un échantillon d'urine et obtenu les résultats suivants (en mM) :

102 97 99 98 101 106

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 précédentes, les valeurs respectives sont : 100.5 mM et 3.27 mM.

$$v = 6 - 1 = 5$$

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) :

$$LC = 100.5 \pm \left[4.03 \frac{3.27}{\sqrt{6}} \right] = 100.5 \pm 5.4 \text{ mM}$$

Exemple 2 :

En analysant le contenu en alcool dans le sang, le chimiste obtient les résultats suivants en % C₂H₅OH :

$$0.084 \qquad 0.089 \qquad 0.079$$

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

Solution :

$$\sum x_i = 0.252$$

$$\sum (x_i - \bar{X})^2 = 0.007056 + 0.007921 + 0.006241 = 0.021218$$

$$\bar{X} = \frac{0.252}{4} = 0.084\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

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

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

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

4. 3 Limites de confiance des grands échantillons :

Pour un grand nombre échantillon les limites de confiances

$$\bar{X} \pm \left[Z \frac{s}{\sqrt{n}} \right]$$

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

Tableau III.1 : Les valeurs de Z en fonction du degré de confiance.

% 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 :

Calculer à 80 et 95 % les limites de confiance de la concentration de glucose de 1108 ml/Kg chez les patients diabétiques, avec un écart-type de 19 et le nombre de mesures est de 7.

Solution : Selon la formule (III.8)

$$\text{A } 80\% \quad Z=1.28 \quad 1108 \pm \left[1.28 \frac{19}{\sqrt{7}} \right] = 1108 \pm 9.2 \text{ mg/mL}$$

$$\text{A } 95\% \quad Z=1.96 \quad 1108 \pm \left[1.96 \frac{19}{\sqrt{7}} \right] = 1108 \pm 14.1 \text{ mg/mL}$$

4. 4 D'autres usages de la limite de confiance :

Pour détecter les erreurs systématiques, les intervalles de confiance peuvent être utilisés comme test, voir l'exemple suivant :

Exemple :

L'étalonnage de l'absorbance d'un spectromètre à une longueur d'onde spécifique est vérifié à l'aide d'une solution étalon dont l'absorbance est de 0,470. Les résultats de dix mesures d'absorbance sont les 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% : $t_9 = 2.26$

$$0.461 \pm \left[2.26 \frac{0.003}{\sqrt{10}} \right] = 0.461 \pm 0.002$$

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

Donc il y a une erreur systématique

4. 5 Importance des limites de confiance :

Les limites de confiance permettent de quantifier l'incertitude associée à une estimation. Elles sont essentielles pour interpréter les résultats expérimentaux et pour prendre des décisions basées sur des données.

Distribution des mesures répétées (Histogramme) :

Alors que l'écart-type représente la mesure de la répartition d'un ensemble de résultats autour d'une valeur moyenne, cela n'indique pas le modèle de la distribution. Celle-ci peut être représentée en termes de fréquences d'apparition pour des valeurs individuelles par rapport aux valeurs elles-mêmes ; ces points sont appelés "probabilités 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 $\mu\text{g/ml}$:

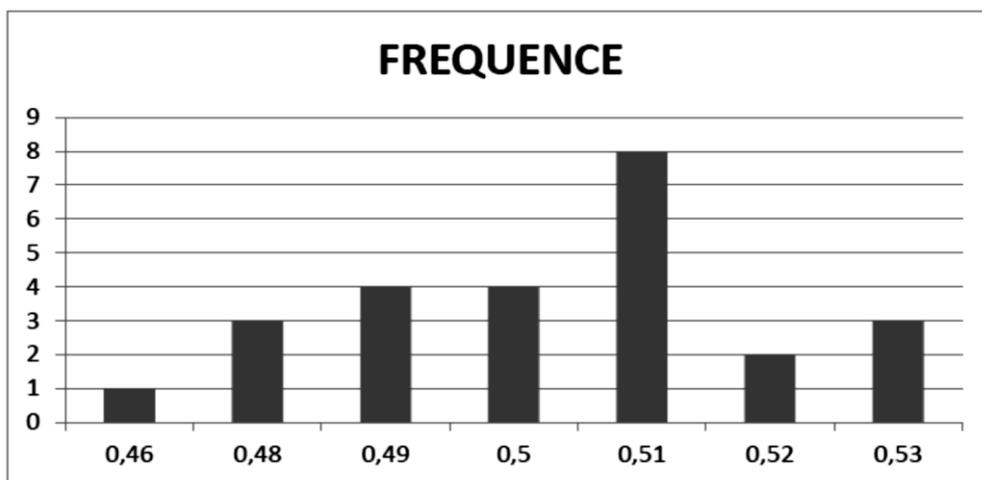
0.50	0.51	0.51	0.53	0.51
0.48	0.51	0.52	0.51	0.49
0.49	0.49	0.48	0.46	0.49
0.48	0.51	0.53	0.51	0.50

0.53	0.51	0.50	0.50	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

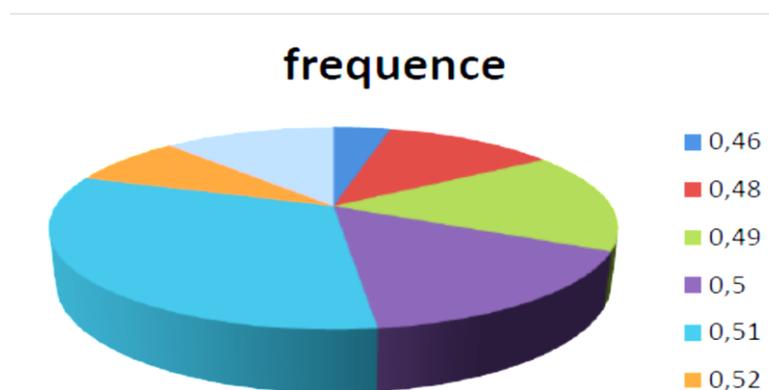


Figure III.4 : Distributions graphiques des mesures répétées.

Exercices d'applications

Exercice 1 :

Un laboratoire a effectué 9 mesures pour déterminer la teneur en sélénium dans un lot de riz. Les résultats, exprimés en microgrammes par gramme ($\mu\text{g/g}$), sont les suivants :

0.07, 0.07, 0.08, 0.07, 0.07, 0.08, 0.08, 0.09, 0.08

1. Calculez la concentration moyenne en sélénium.
2. Déterminez l'écart type des mesures.
3. Calculez le coefficient de variation pour évaluer la variabilité relative des résultats.

Exercice 2 :

Lors d'une analyse de plomb dans un échantillon de sang, les concentrations mesurées, en parties par million (ppm), sont les suivantes :

0.752, 0.756, 0.752, 0.751, 0.760

1. Déterminez la concentration moyenne en plomb.
2. Calculez l'écart type et la variance des mesures.
3. Évaluez la déviation standard relative (RSD) pour exprimer la précision des résultats.

Exercice 3 :

Un laboratoire a analysé la teneur en Acétaminophène dans 10 comprimés d'Excedrin Extra Strength Pain Reliever. Les résultats, en milligrammes (mg), sont les suivants :

224.3, 240.4, 246.3, 239.4, 253.1, 261.7, 229.4, 255.5, 235.5, 249.7

1. Calculez la concentration moyenne et la médiane de l'Acétaminophène.
2. Déterminez l'écart type et la variance des mesures.
3. En supposant que les données suivent une distribution normale, estimez le pourcentage de comprimés contenant plus de 250 mg d'Acétaminophène.

Exercice 4 :

Un technicien a mesuré le pH d'une solution tampon à sept reprises. Les résultats obtenus sont :

5.12, 5.20, 5.15, 5.17, 5.16, 5.19, 5.15

1. En supposant qu'il n'y a pas d'erreurs systématiques, déterminez les limites de confiance pour la valeur vraie du pH :
 - a) Avec un niveau de confiance de 95 %.
 - b) Avec un niveau de confiance de 99 %.

Solutions des exercices

Exercice 1

1. **Moyenne (\bar{X})** : $\bar{X}=0.077 \mu\text{g/g}$
2. **Écart type (s)** : $s=0.007 \mu\text{g/g}$
3. **Coefficient de variation (CV)** : $\text{CV}=9\%$

Exercice 2

1. **Moyenne (\bar{X})** : $\bar{X}= 0.754 \text{ ppm}$
2. **Écart type (s)** : $s=0.004$
3. **Variance (s^2)** : $s^2=1.4 \times 10^{-5}$
4. **Déviat ion standard relative (RSD)** : $\text{RSD}=0.5\%$

Exercice 3

1. **Résultats statistiques** :
 - **Moyenne (\bar{X})** : $\bar{X}=243.5 \text{ mg}$
 - **Médiane** : Médiane=243.4 mg
 - **Écart type (s)** : $s=11.9 \text{ mg}$
 - **Variance (s^2)** : $s^2=141$
2. **Pourcentage de comprimés > 250 mg** : 29.3%

Exercice 4

1. Limites de confiance :

a) À 95 % : 5.163 ± 0.025

b) À 99 % : 5.163 ± 0.038

Chapitre IV :
Méthodes d'Étalonnage en
Analyse Instrumentale

Chapitre IV : Méthodes d'Étalonnage en Analyse Instrumentale

Introduction

L'analyse instrumentale est une discipline clé en chimie analytique, permettant de déterminer la composition chimique d'un échantillon à l'aide d'instruments de mesure sophistiqués. Cependant, pour obtenir des résultats précis et fiables, il est essentiel de procéder à une étape cruciale : **l'étalonnage**. L'étalonnage consiste à établir une relation entre la réponse mesurée par l'instrument (par exemple, l'absorbance, la hauteur ou la surface d'un pic) et la concentration de l'analyte dans l'échantillon. Cette relation est généralement représentée par une courbe d'étalonnage, qui sert de référence pour déterminer la concentration inconnue d'un analyte dans un échantillon.

Dans ce chapitre, nous aborderons les méthodes d'étalonnage en analyse instrumentale, en mettant l'accent sur les techniques de régression, la méthode des moindres carrés, les erreurs associées à la pente et à l'ordonnée à l'origine, ainsi que les concepts de limite de détection et de quantification. Nous explorerons également des méthodes pratiques pour calculer les concentrations et leurs incertitudes, ainsi que des techniques spécifiques comme la méthode d'addition.

Ce chapitre vise à fournir une compréhension approfondie des outils mathématiques et statistiques utilisés pour valider les méthodes analytiques et garantir la fiabilité des résultats. Des exemples pratiques et des exercices seront proposés pour illustrer les concepts théoriques et faciliter leur application dans des contextes réels.

1. La régression

1.1 Qu'est-ce que la régression ?

La régression est une méthode statistique utilisée pour modéliser la relation entre une variable dépendante (ou réponse) et une ou plusieurs variables indépendantes (ou prédicteurs). Elle permet de prédire la valeur de la variable dépendante en fonction des valeurs des variables indépendantes. En analyse instrumentale, la régression est souvent utilisée pour établir une

relation entre la réponse d'un instrument (par exemple, l'absorbance) et la concentration d'un analyte.

La régression est essentielle pour interpréter les données expérimentales et établir des modèles prédictifs. Elle permet de quantifier la relation entre les variables et d'estimer les paramètres du modèle, tels que la pente et l'ordonnée à l'origine, qui sont cruciaux pour l'analyse quantitative.

1.2 Types de régression

- **Régression linéaire** : La relation entre les variables est modélisée par une droite. C'est la forme la plus simple et la plus couramment utilisée en analyse instrumentale.
 - Équation : $y = a + bx$
 - y : réponse de l'instrument (absorbance, hauteur du pic, etc.)
 - x : concentration de l'analyte
 - a : ordonnée à l'origine
 - b : pente de la droite
 - **Application** : La régression linéaire est utilisée pour établir une relation proportionnelle entre la réponse de l'instrument et la concentration de l'analyte. Par exemple, dans la spectrophotométrie, l'absorbance est souvent proportionnelle à la concentration de l'analyte selon la loi de Beer-Lambert.
- **Régression polynomiale** : La relation est modélisée par un polynôme de degré supérieur à 1. Elle est utilisée lorsque la relation entre les variables n'est pas linéaire.
 - Équation : $y = a + bx + cx^2 + \dots$
 - **Application** : La régression polynomiale est utile lorsque la réponse de l'instrument ne suit pas une relation linéaire, par exemple dans des systèmes où des effets de saturation ou des interactions complexes entre analytes sont présents.

2. Méthode des moindres carrés

2.1 Principe de la méthode des moindres carrés

La méthode des moindres carrés est une technique mathématique utilisée pour ajuster une courbe à un ensemble de points expérimentaux. L'objectif est de minimiser la somme des carrés des écarts entre les valeurs observées et les valeurs prédites par le modèle. Cette méthode est particulièrement utile pour déterminer les paramètres d'une droite de régression linéaire.

La différence entre la valeur expérimentale et la valeur prédite par l'équation de régression est ainsi appelée l'erreur résiduelle. De toutes les droites possibles, il convient dans ce cas (figure V.1) une droite qui minimise la somme des carrés des résidus.

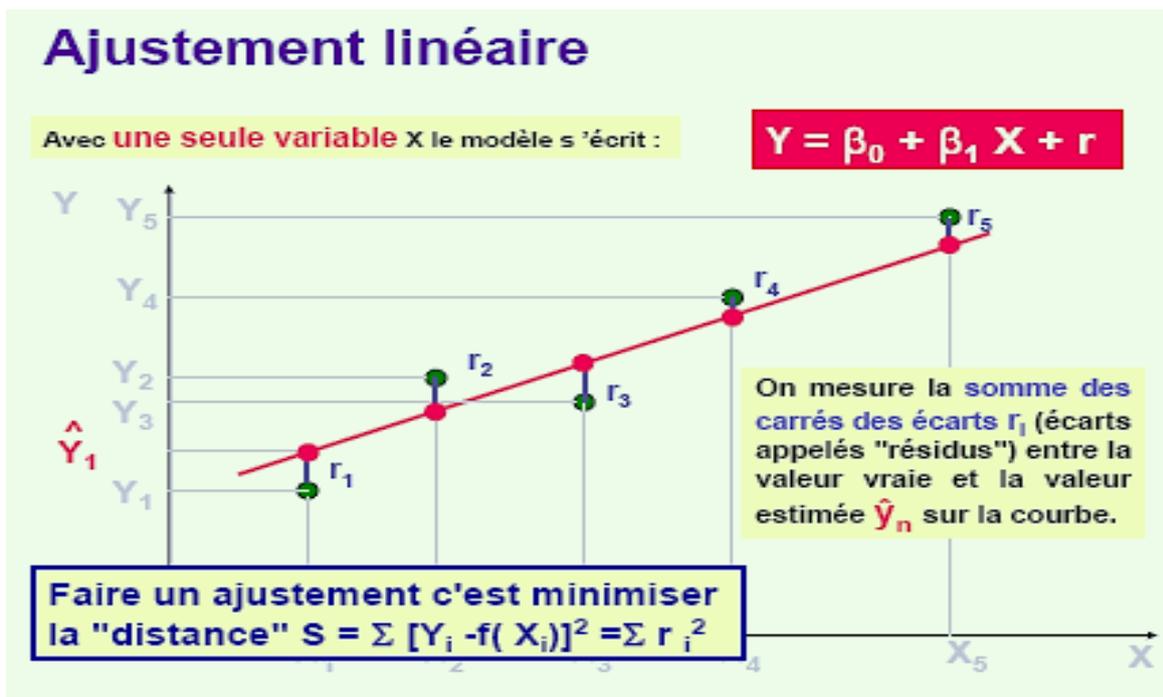


Figure IV.1 : modèle d'ajustement linéaire

2.2 Formules de la méthode des moindres carrés

Pour une régression linéaire simple, les paramètres de la droite $y = a + bx$ sont calculés comme suit :

- **Pente (b) :**

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2}$$

- **Ordonnée à l'origine (a) :**

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

où \bar{x} et \bar{y} sont les moyennes des valeurs de x et y , respectivement.

2.3 Exemple pratique

Considérons un exemple où l'on mesure l'absorbance (y) en fonction de la concentration (x) d'un analyte. Les données expérimentales sont les suivantes :

Concentration (mg)	Absorbance
1.0	0.060
2.0	0.140
3.3	0.217
5.3	0.331

En appliquant la méthode des moindres carrés, on obtient une droite de régression avec une pente $b = 0.062$ et une ordonnée à l'origine $a = 0.0072$. L'équation de la droite est donc :

$$y = 0.062x + 0.0072$$

3. Erreurs dans la pente et ordonnée à l'origine

3.1 Calcul des erreurs

Les erreurs associées à la pente (b) et à l'ordonnée à l'origine (a) sont importantes pour évaluer la précision de la régression. Ces erreurs sont calculées à partir des résidus, c'est-à-dire les écarts entre les valeurs observées et les valeurs prédites par le modèle.

- **Erreur de la pente (S_b) :**

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

- **Erreur de l'ordonnée à l'origine (S_a) :**

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

où $S_{y/x}$ est l'erreur résiduelle, calculée comme suit :

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

3.2 Importance des erreurs

Les erreurs associées à la pente et à l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer les intervalles de confiance pour ces paramètres. Ces intervalles donnent une idée de la précision avec laquelle on peut estimer la concentration de l'analyte.

4. Les limites :

4.1 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 suivante :

$$b \pm t_{n-2} S_b$$

La limite de confiance de l'ordonnée à l'origine est déterminée selon la formule suivante :

$$a \pm t_{n-2} S_a$$

t est déterminé du tableau A.2 de l'annexe du chapitre 3 a n-2 degré de liberté à un niveau de confiance donné.

4.2 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

$$LD = y_B + 3S_B$$

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

4.3 Limite de quantification (LQ) :

La limite de quantification est la plus petite concentration pouvant être quantifiée. Elle est recommandée par le comité de chimie analytique environnementale. La formule en bas permet de calculer cette valeur limite.

$$LQ = y_B + 10 S_B$$

4. Coefficient de corrélation

4.1 Définition

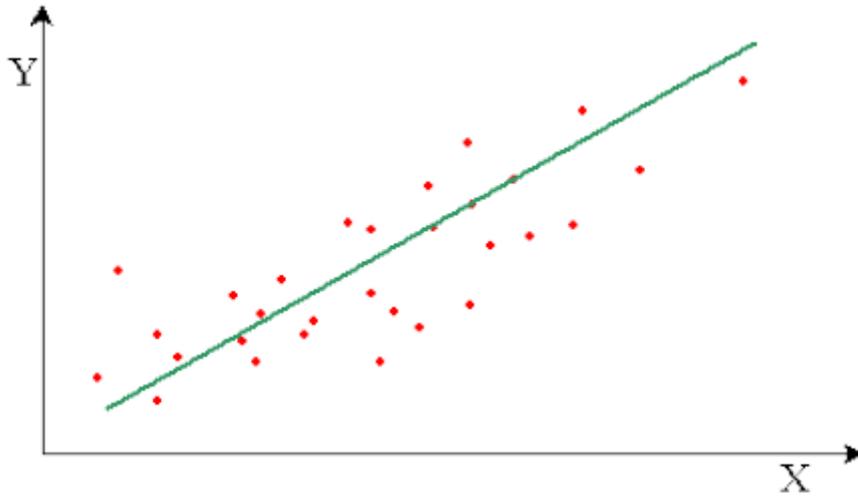
Le coefficient de corrélation (r) est une mesure de la qualité de l'ajustement des points expérimentaux à la droite de régression. Il varie entre -1 et +1 :

- $r = +1$: Corrélation parfaite positive.
- $r = -1$: Corrélation parfaite négative.
- $r = 0$: Aucune corrélation.

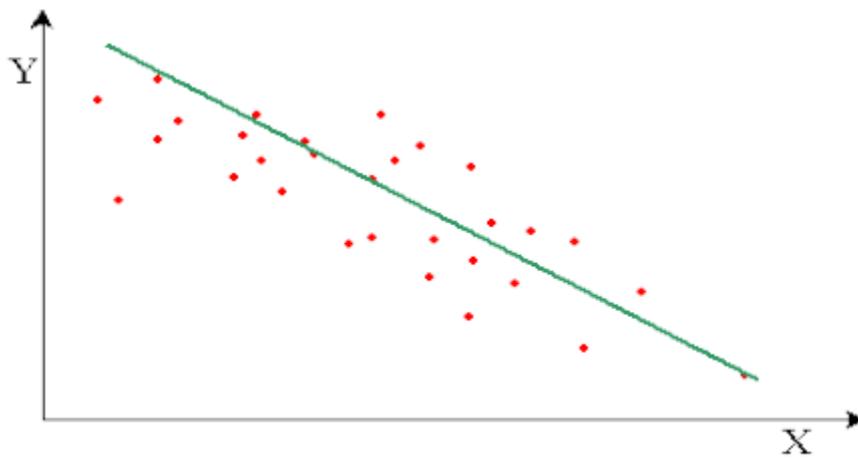
4.2 Interprétation

En pratique, un coefficient de corrélation proche de 1 (par exemple, $r > 0.99$) indique une excellente corrélation linéaire entre les variables. Un coefficient inférieur à 0.90 suggère une corrélation faible, ce qui peut indiquer des erreurs expérimentales ou une relation non linéaire.

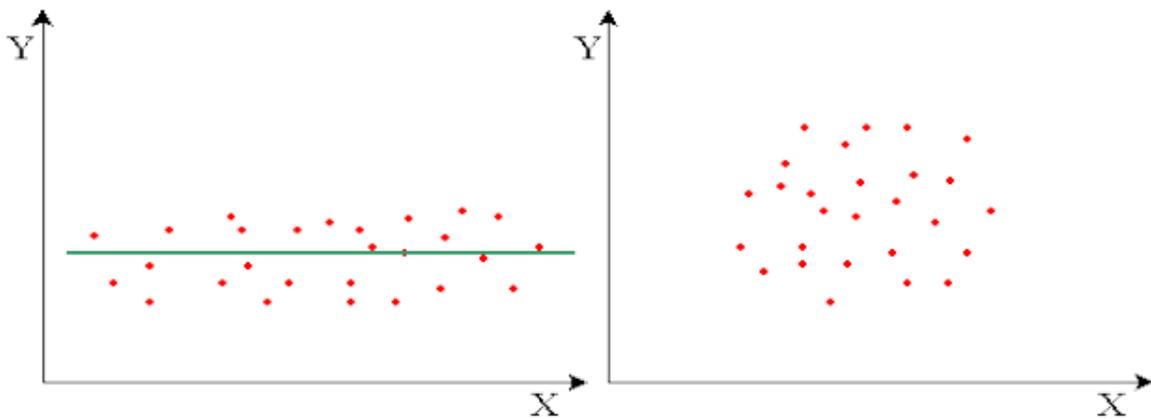
En pratique les graphes de calibration proportionnent $r > 0.99$ et peu commun $r < 0.90$.



a) corrélation positive



b) corrélation nulle



c) corrélation nulles

Figure IV.2 : types de corrélations.

5. Calcul d'une concentration et son erreur aléatoire

5.1 Calcul de la concentration

Une fois la droite de régression établie, la concentration d'un analyte dans un échantillon inconnu peut être déterminée par interpolation. Par exemple, si l'absorbance mesurée est y , la concentration x est donnée par :

$$x = \frac{y - a}{b}$$

5.2 Erreur aléatoire

L'erreur aléatoire associée à la concentration peut être estimée en tenant compte des erreurs sur la pente et l'ordonnée à l'origine. Cette erreur est cruciale pour évaluer la précision de la mesure.

6. Méthode d'addition

6.1 Principe

La méthode d'addition consiste à ajouter des quantités connues d'analyte à l'échantillon et à mesurer la réponse de l'instrument. Cette méthode est particulièrement utile pour évaluer la concentration d'un analyte dans un mélange complexe où des interférences peuvent fausser les résultats.

6.2 Application

Un exemple typique est l'analyse d'un échantillon contenant plusieurs métaux. En ajoutant des quantités connues de l'analyte et en mesurant la réponse, on peut établir une courbe d'étalonnage et déterminer la concentration initiale de l'analyte.

Exercices d'applications

Exercice 1 :

Données :

Concentration (mg)	Absorbance
1.0	0.060
2.0	0.140
3.3	0.217
5.3	0.331

Question : Établir la droite de régression et calculer les erreurs associées à la pente et à l'ordonnée à l'origine.

Solution :

5. Calcul de la moyenne des x et y :

$$\bar{x} = \frac{1.0 + 2.0 + 3.3 + 5.3}{4} = 2.9 \text{ mg}$$

$$\bar{y} = \frac{0.060 + 0.140 + 0.217 + 0.331}{4} = 0.187$$

6. Calcul de la pente b :

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} = \frac{0.6412}{10.34} = 0.062$$

7. Calcul de l'ordonnée à l'origine a :

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.187 - (0.062 \times 2.9) = 0.0072$$

8. Équation de la droite de régression :

$$y = 0.062x + 0.0072$$

9. Calcul des erreurs :

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

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

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

10. Limites de confiance à 95% :

$$b = 0.062 \pm (2.57 \times 0.0032) = 0.062 \pm 0.0082$$

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

Exercice 2 :

Données :

- Signal du blanc (y_B) : 0.005
- Écart type du blanc (S_B) : 0.001

Question : Calculer la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ).

Solution :

11. Limite de détection (LD) :

$$LD = y_B + 3S_B = 0.005 + 3 \times 0.001 = 0.008$$

12. Limite de quantification (LQ) :

$$LQ = y_B + 10S_B = 0.005 + 10 \times 0.001 = 0.015$$

Exercices avec corrigés

Exercices avec corrigés du chapitre I

1. Exercices sur les chiffres significatifs

Exercice 1 : Détermination des chiffres significatifs

- Déterminez le nombre de chiffres significatifs dans les mesures suivantes :

1. 0.00450 g

2. 1200 mL

3. 3.000×10^3 mol/L

- **Solution :**

1. 0.00450 g : **3 chiffres significatifs.**

2. 1200 mL : **2 ou 4 chiffres significatifs** (selon la précision).

3. 3.000×10^3 mol/L : **4 chiffres significatifs.**

Exercice 2 : Calcul avec chiffres significatifs

- Calculez le résultat des opérations suivantes en respectant les règles des chiffres significatifs :

1. $12.5 + 0.125$

2. 0.00450×12000

3. $\frac{3.000 \times 10^3}{2.50}$

- **Solution :**

1. $12.5 + 0.125 = 12.6$

2. $0.00450 \times 1200 = 5.40$

3. $\frac{3.000 \times 10^3}{2.50} = 1.20 \times 10^3$

Exercice 3 : Arrondissement des chiffres significatifs

- Arrondissez les nombres suivants à 3 chiffres significatifs :

1. 12.3456
2. 0.004567
3. 12345

- **Solution :**

1. 12.3456 → **12.3** (le quatrième chiffre est 4, donc on arrondit à la baisse).
2. 0.004567 → **0.00457** (le quatrième chiffre est 6, donc on arrondit à la hausse).
3. 12345 → **1.23** (le quatrième chiffre est 4, donc on arrondit à la baisse).

2. Exercices sur les erreurs systématiques

Exercice 1 : Identification des erreurs systématiques

Un chimiste utilise une burette mal calibrée pour effectuer un titrage. Les résultats obtenus sont systématiquement plus élevés que les valeurs attendues. Identifiez le type d'erreur et proposez une solution pour la corriger.

- **Solution :**
 - **Type d'erreur :** Erreur systématique due à un défaut d'instrumentation (burette mal calibrée).
 - **Solution :** Le chimiste doit recalibrer la burette ou utiliser une burette correctement calibrée pour éliminer l'erreur systématique.

Exercice 2 : Analyse à blanc pour détecter les erreurs systématiques

Un chimiste effectue une analyse à blanc et obtient une absorbance de 0.050.05 au lieu de 0.000.00. Expliquez ce que cela signifie et comment cela peut affecter les résultats de l'analyse.

- **Solution :**

- **Signification** : Une absorbance non nulle lors d'une analyse à blanc indique une contamination ou une interférence, ce qui est une erreur systématique.
- **Impact** : Les résultats de l'analyse doivent être corrigés en soustrayant cette valeur pour éliminer l'erreur systématique.

Exercice 3 : Correction des erreurs systématiques

Un chimiste mesure la concentration d'une solution en utilisant un spectrophotomètre. Les résultats sont systématiquement plus faibles que les valeurs attendues. Identifiez une source possible d'erreur systématique et proposez une méthode pour la corriger.

- **Solution** :
 - **Source d'erreur** : Une erreur systématique pourrait être due à une mauvaise calibration du spectrophotomètre ou à une interférence dans l'échantillon.
 - **Méthode de correction** : Le chimiste doit recalibrer le spectrophotomètre en utilisant un matériel de référence certifié (SRM) et vérifier la présence d'interférences en effectuant une analyse à blanc.

Exercice 4 : Erreur systématique due à une contamination

Un chimiste prépare une solution en utilisant de l'eau distillée contaminée. Les résultats des analyses sont systématiquement plus élevés que les valeurs attendues. Identifiez le type d'erreur et proposez une solution.

- **Solution** :
 - **Type d'erreur** : Erreur systématique due à une contamination de l'eau distillée.
 - **Solution** : Le chimiste doit utiliser de l'eau distillée de haute pureté et vérifier la qualité de l'eau avant de l'utiliser.

Exercice 5 : Erreur systématique due à une mauvaise méthode

Un chimiste utilise une méthode de titrage qui ne tient pas compte de la réactivité incomplète d'un réactif. Les résultats sont systématiquement plus faibles que les valeurs attendues. Identifiez le type d'erreur et proposez une solution.

- **Solution :**
 - **Type d'erreur :** Erreur systématique due à une méthode analytique incorrecte.
 - **Solution :** Le chimiste doit modifier la méthode pour tenir compte de la réactivité incomplète du réactif ou utiliser une méthode alternative.

Exercice 6 : Erreur systématique due à une température incorrecte

Un chimiste effectue une analyse à une température de 25°C alors que la méthode requiert une température de 30°C. Les résultats sont systématiquement plus faibles que les valeurs attendues. Identifiez le type d'erreur et proposez une solution.

- **Solution :**
 - **Type d'erreur :** Erreur systématique due à une température incorrecte.
 - **Solution :** Le chimiste doit effectuer l'analyse à la température correcte (30° C) pour éliminer l'erreur systématique.

3. Exercices sur la Propagation des erreurs et les Calculs avec incertitude

3.1 Exercices sur la propagation des erreurs

Exercice 1 : Propagation des erreurs dans une addition

Un chimiste mesure deux masses : $m_1 = 12.5 \pm 0.1$ g et $m_2 = 8.75 \pm 0.05$ g. Calculez la masse totale et son incertitude.

- **Solution :**

$$m_{\text{total}} = m_1 + m_2 = 12.5 + 8.75 = 21.25 \text{ g}$$

$$S_{m_{\text{total}}} = \sqrt{(0.1)^2 + (0.05)^2} = \sqrt{0.01 + 0.0025} = \sqrt{0.0125} \approx 0.11 \text{ g}$$

Donc, la masse totale est 21.25 ± 0.11 g.

Exercice 2 : Propagation des erreurs dans une multiplication

Un chimiste mesure la longueur $L = 10.0 \pm 0.1$ cm et la largeur $l = 5.0 \pm 0.05$ cm d'un rectangle. Calculez l'aire A et son incertitude.

- **Solution :**

$$A = L \times l = 10.0 \times 5.0 = 50.0 \text{ cm}^2$$

$$\frac{S_A}{A} = \sqrt{\left(\frac{0.1}{10.0}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{5.0}\right)^2} = \sqrt{(0.01)^2 + (0.01)^2} = \sqrt{0.0001 + 0.0001} = \sqrt{0.0002} \\ \approx 0.014$$

$$S_A = 50.0 \times 0.014 \approx 0.7 \text{ cm}^2$$

Donc, l'aire est $50.0 \pm 0.7 \text{ cm}^2$.

Exercice 3 : Propagation des erreurs dans une division

Un chimiste mesure la masse $m = 25.0 \pm 0.2$ g et le volume $V = 10.0 \pm 0.1$ mL. Calculez la densité ρ et son incertitude.

- **Solution :**

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{25.0}{10.0} = 2.50 \text{ g/mL}$$

$$\frac{S_\rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{0.2}{25.0}\right)^2 + \left(\frac{0.1}{10.0}\right)^2} = \sqrt{(0.008)^2 + (0.01)^2} = \sqrt{0.000064 + 0.0001} = \sqrt{0.000164} \\ \approx 0.0128$$

$$S_\rho = 2.50 \times 0.0128 \approx 0.032 \text{ g/mL}$$

Donc, la densité est $2.50 \pm 0.032 \text{ g/mL}$.

3.2 Exercices sur les calculs avec incertitude

Exercice 4 : Calcul de la concentration avec incertitude

Un chimiste prépare une solution en dissolvant 0.500 ± 0.001 g de soluté dans 250.0 ± 0.5 mL de solvant. Calculez la concentration de la solution en g/mL et son incertitude.

- **Solution :**

$$C = \frac{0.500}{250.0} = 0.00200 \text{ g/mL}$$

$$\begin{aligned} \frac{S_C}{C} &= \sqrt{\left(\frac{0.001}{0.500}\right)^2 + \left(\frac{0.5}{250.0}\right)^2} = \sqrt{(0.002)^2 + (0.002)^2} = \sqrt{0.000004 + 0.000004} \\ &= \sqrt{0.000008} \approx 0.00283 \end{aligned}$$

$$S_C = 0.00200 \times 0.00283 \approx 0.0000057 \text{ g/mL}$$

Donc, la concentration est 0.00200 ± 0.000006 g/mL.

Exercice 5 : Calcul de la masse molaire avec incertitude

Un chimiste calcule la masse molaire d'un composé à partir des masses atomiques suivantes :

- $M(\text{Na}) = 23.0 \pm 0.1$ g/mol
- $M(\text{Cl}) = 35.5 \pm 0.1$ g/mol Calculez la masse molaire de NaCl et son incertitude.

- **Solution :**

$$M(\text{NaCl}) = M(\text{Na}) + M(\text{Cl}) = 23.0 + 35.5 = 58.5 \text{ g/mol}$$

$$S_{M(\text{NaCl})} = \sqrt{(0.1)^2 + (0.1)^2} = \sqrt{0.01 + 0.01} = \sqrt{0.02} \approx 0.14 \text{ g/mol}$$

Donc, la masse molaire de NaCl est 58.5 ± 0.14 g/mol.

Exercice 6 : Calcul de la vitesse avec incertitude

Un chimiste mesure la distance parcourue par un objet $d = 100.0 \pm 0.5$ m et le temps $t = 10.0 \pm 0.1$ s. Calculez la vitesse v et son incertitude.

- **Solution :**

$$v = \frac{d}{t} = \frac{100.0}{10.0} = 10.0 \text{ m/s}$$

$$\frac{S_v}{v} = \sqrt{\left(\frac{0.5}{100.0}\right)^2 + \left(\frac{0.1}{10.0}\right)^2} = \sqrt{(0.005)^2 + (0.01)^2} = \sqrt{0.000025 + 0.0001} = \sqrt{0.000125} \\ \approx 0.0112$$

$$S_v = 10.0 \times 0.0112 \approx 0.112 \text{ m/s}$$

Donc, la vitesse est $10.0 \pm 0.11 \text{ m/s}$.

Problématiques

Exercice 1 : Calcul de la densité d'un objet

Un chimiste mesure la masse m et le volume V d'un objet pour déterminer sa densité $\rho = \frac{m}{V}$.

Les mesures sont les suivantes :

- Masse : $m = 25.0 \pm 0.2$ g
 - Volume : $V = 10.0 \pm 0.1$ cm³
1. Calculez la densité ρ et son incertitude S_ρ .
 2. Si le volume est ensuite utilisé pour calculer la longueur L d'un côté d'un cube ($L = \sqrt[3]{V}$), quelle sera l'incertitude sur L ?

Solution :

1. **Calcul de la densité :**

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{25.0}{10.0} = 2.50 \text{ g/cm}^3$$

Incertitude relative :

$$\frac{S_\rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{0.2}{25.0}\right)^2 + \left(\frac{0.1}{10.0}\right)^2} = \sqrt{0.000064 + 0.0001} = \sqrt{0.000164} \approx 0.0128$$

Incertitude absolue :

$$S_\rho = 2.50 \times 0.0128 \approx 0.032 \text{ g/cm}^3$$

Résultat :

$$\rho = 2.50 \pm 0.032 \text{ g/cm}^3$$

2. **Calcul de la longueur L :**

$$L = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{10.0} \approx 2.154 \text{ cm}$$

Incertitude relative :

$$\frac{S_L}{L} = \frac{1}{3} \times \frac{S_V}{V} = \frac{1}{3} \times \frac{0.1}{10.0} = \frac{0.01}{3} \approx 0.00333$$

Incertitude absolue :

$$S_L = 2.154 \times 0.00333 \approx 0.0072 \text{ cm}$$

Résultat :

$$L = 2.154 \pm 0.0072 \text{ cm}$$

Exercice 2 : Calcul de l'énergie cinétique

Un physicien mesure la masse m et la vitesse v d'un objet pour calculer son énergie cinétique

$E = \frac{1}{2}mv^2$. Les mesures sont les suivantes :

Masse : $m = 2.00 \pm 0.02 \text{ kg}$

Vitesse : $v = 5.0 \pm 0.1 \text{ m/s}$

1. Calculez l'énergie cinétique E et son incertitude S_E .
2. Si la vitesse est ensuite utilisée pour calculer la quantité de mouvement $p = mv$, quelle sera l'incertitude sur p ?

Solution :

1. **Calcul de l'énergie cinétique :**

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \times 2.00 \times (5.0)^2 = 25.0 \text{ J}$$

Incertitude relative :

$$\frac{S_E}{E} = \sqrt{\left(\frac{0.02}{2.00}\right)^2 + \left(2 \times \frac{0.1}{5.0}\right)^2} = \sqrt{0.0001 + 0.0016} = \sqrt{0.0017} \approx 0.0412$$

Incertitude absolue :

$$S_E = 25.0 \times 0.0412 \approx 1.03 \text{ J}$$

Résultat :

$$E = 25.0 \pm 1.03 \text{ J}$$

2. **Calcul de la quantité de mouvement :**

$$p = mv = 2.00 \times 5.0 = 10.0 \text{ kg}\cdot\text{m/s}$$

Incertitude relative :

$$\frac{S_p}{p} = \sqrt{\left(\frac{0.02}{2.00}\right)^2 + \left(\frac{0.1}{5.0}\right)^2} = \sqrt{0.0001 + 0.0004} = \sqrt{0.0005} \approx 0.0224$$

Incertitude absolue :

$$S_p = 10.0 \times 0.0224 \approx 0.224 \text{ kg}\cdot\text{m/s}$$

Résultat :

$$p = 10.0 \pm 0.224 \text{ kg}\cdot\text{m/s}$$

Exercice 3 : Calcul de la résistance électrique

Un ingénieur mesure la tension U et l'intensité I dans un circuit pour calculer la résistance

$R = \frac{U}{I}$. Les mesures sont les suivantes:

- Tension : $U = 12.0 \pm 0.1 \text{ V}$
 - Intensité : $I = 2.00 \pm 0.05 \text{ A}$
1. Calculez la résistance R et son incertitude S_R .
 2. Si la puissance $P = UI$ est également calculée, quelle sera l'incertitude sur P ?

Solution :

1. **Calcul de la résistance :**

$$R = \frac{U}{I} = \frac{12.0}{2.00} = 6.00 \Omega$$

Incertitude relative :

$$\frac{S_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{0.1}{12.0}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{2.00}\right)^2} = \sqrt{0.000069 + 0.000625} = \sqrt{0.000694} \approx 0.0263$$

Incertitude absolue :

$$S_R = 6.00 \times 0.0263 \approx 0.158 \Omega$$

Résultat :

$$R = 6.00 \pm 0.158 \Omega$$

2. Calcul de la puissance :

$$P = UI = 12.0 \times 2.00 = 24.0 \text{ W}$$

Incertitude relative :

$$\frac{S_P}{P} = \sqrt{\left(\frac{0.1}{12.0}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{2.00}\right)^2} = \sqrt{0.000069 + 0.000625} = \sqrt{0.000694} \approx 0.0263$$

Incertitude absolue :

$$S_P = 24.0 \times 0.0263 \approx 0.631 \text{ W}$$

Résultat :

$$P = 24.0 \pm 0.631 \text{ W}$$

Exercice 4 : Calcul de la constante de temps

Un physicien mesure la résistance R et la capacité C d'un circuit RC pour calculer la constante de temps $\tau = RC$. Les mesures sont les suivantes :

- Résistance : $R = 100 \pm 2 \Omega$
 - Capacité : $C = 0.010 \pm 0.001 \text{ F}$
1. Calculez la constante de temps τ et son incertitude S_τ .
 2. Si la fréquence de coupure $f = \frac{1}{2\pi\tau}$ est également calculée, quelle sera l'incertitude sur f ?

Solution :

1. Calcul de la constante de temps :

$$\tau = RC = 100 \times 0.010 = 1.00 \text{ s}$$

Incertitude relative :

$$\frac{S_\tau}{\tau} = \sqrt{\left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.001}{0.010}\right)^2} = \sqrt{0.0004 + 0.01} = \sqrt{0.0104} \approx 0.102$$

Incertitude absolue :

$$S_\tau = 1.00 \times 0.102 \approx 0.102 \text{ s}$$

Résultat :

$$\tau = 1.00 \pm 0.102 \text{ s}$$

2. Calcul de la fréquence de coupure :

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi \times 1.00} \approx 0.159 \text{ Hz}$$

Incertitude relative :

$$\frac{S_f}{f} = \frac{S_\tau}{\tau} = 0.102$$

Incertitude absolue :

$$S_f = 0.159 \times 0.102 \approx 0.0162 \text{ Hz}$$

Résultat :

$$f = 0.159 \pm 0.0162 \text{ Hz}$$

Exercices avec corrigés du chapitre III

Exercice 1 : Calcul de la moyenne et de l'écart type

Les concentrations en nitrate (en $\mu\text{g/mL}$) dans un échantillon d'eau sont : 0.50, 0.51, 0.51, 0.53, 0.51, 0.48, 0.51, 0.52, 0.51, 0.49.

1. Calculez la moyenne.
2. Calculez l'écart type.
3. Interprétez les résultats.

Solution :

1. Moyenne :

$$\bar{X} = \frac{0.50 + 0.51 + 0.51 + 0.53 + 0.51 + 0.48 + 0.51 + 0.52 + 0.51 + 0.49}{10}$$
$$= 0.507 \mu\text{g/mL}$$

2. Écart type :

Calcul des écarts à la moyenne et de leurs carrés :

x_i	$x_i - \bar{X}$	$(x_i - \bar{X})^2$
0.50	-0.007	0.000049
0.51	0.003	0.000009
0.51	0.003	0.000009
0.53	0.023	0.000529
0.51	0.003	0.000009
0.48	-0.027	0.000729
0.51	0.003	0.000009
0.52	0.013	0.000169
0.51	0.003	0.000009
0.49	-0.017	0.000289

Somme des carrés des écarts :

$$0.000049 + 0.000009 + 0.000009 + 0.000529 + 0.000009 + 0.000729 + 0.000009 + 0.000169 + 0.000009 + 0.000289 = 0.0018.$$

Écart type:

$$s = \sqrt{\frac{0.0018}{10 - 1}} = \sqrt{0.0002} \approx 0.014 \text{ } \mu\text{g/mL}$$

3. Interprétation : La moyenne des concentrations en nitrate est de 0.507 $\mu\text{g/mL}$, avec un écart type de 0.014 $\mu\text{g/mL}$, indiquant une faible variabilité des mesures.

Exercice 2 : Calcul de la variance et du coefficient de variation

Les mesures de la concentration en glucose (en mg/dL) dans un échantillon de sang sont : 95, 98, 97, 96, 99.

1. Calculez la variance.
2. Calculez le coefficient de variation.

Solution :

1. Moyenne :

$$\bar{X} = \frac{95 + 98 + 97 + 96 + 99}{5} = 97 \text{ mg/dL}$$

2. Variance :

Calcul des écarts à la moyenne et de leurs carrés :

x_i	$x_i - \bar{X}$	$(x_i - \bar{X})^2$
95	-2	4
98	1	1
97	0	0
96	-1	1
99	2	4

Somme des carrés des écarts :

$$4 + 1 + 0 + 1 + 4 = 10.$$

Variance:

$$s^2 = \frac{10}{5 - 1} = 2.5 \text{ (mg/dL)}^2$$

3. Coefficient de variation :

$$CV = \frac{\sqrt{2.5}}{97} \times 100 \approx 1.62\%$$

Exercice 3 : Distribution normale

La concentration en sodium dans un échantillon de sang suit une distribution normale avec une moyenne $\mu = 140$ mM et un écart type $\sigma = 5$ mM.

1. Quelle est la probabilité qu'une mesure soit comprise entre 135 mM et 145 mM ?
2. Quelle est la probabilité qu'une mesure soit supérieure à 150 mM ?

Solution :

1. Probabilité entre 135 mM et 145 mM :

Ces valeurs correspondent à $\mu \pm \sigma$. Dans une distribution normale, environ 68% des valeurs se situent dans cet intervalle.

2. Probabilité supérieure à 150 mM :

Calcul de Z :

$$Z = \frac{150 - 140}{5} = 2$$

D'après la table de la distribution normale, la probabilité pour $Z > 2$ est d'environ 2.28%.

Exercice 4 : Distribution log-normale

La concentration d'anticorps dans un échantillon de sang suit une distribution log-normale. Les logarithmes des concentrations ont une moyenne de 2.5 et un écart type de 0.3.

1. Quelle est la concentration médiane ?
2. Quelle est la probabilité que la concentration soit supérieure à 300 ?

Solution :

1. Concentration médiane :

La médiane d'une distribution log-normale est e^μ , où μ est la moyenne des logarithmes. Donc :

$$\text{Médiane} = e^{2.5} \approx 12.18$$

2. Probabilité supérieure à 300 :

Calcul de Z :

$$Z = \frac{\ln(300) - 2.5}{0.3} \approx \frac{5.70 - 2.5}{0.3} \approx 10.67$$

La probabilité pour $Z > 10.67$ est extrêmement faible, pratiquement nulle.

Exercice 5 : Limites de confiance pour un grand échantillon

La concentration en glucose dans un échantillon de sang a une moyenne de 110 mg/dL, un écart type de 10 mg/dL, et un nombre de mesures $n = 100$.

1. Calculez les limites de confiance à 95%.
2. Calculez les limites de confiance à 99%.

Solution :

1. Limites de confiance à 95% :

Pour un niveau de confiance de 95%, $Z = 1.96$.

$$LC = 110 \pm 1.96 \times \frac{10}{\sqrt{100}} = 110 \pm 1.96 \text{ mg/dL}$$

2. Limites de confiance à 99% :

Pour un niveau de confiance de 99%, $Z = 2.58$.

$$LC = 110 \pm 2.58 \times \frac{10}{\sqrt{100}} = 110 \pm 2.58 \text{ mg/dL}$$

Exercice 6: Détection d'erreurs systématiques

L'absorbance d'une solution étalon est mesurée 10 fois, avec une moyenne de 0.461 et un écart type de 0.003. La valeur attendue est de 0.470.

1. Calculez l'intervalle de confiance à 95%.
2. Y a-t-il une erreur systématique ?

Solution :

1. Intervalle de confiance à 95% :

Pour $n = 10$ et un niveau de confiance de 95%, $t_9 = 2.26$.

$$LC = 0.461 \pm 2.26 \times \frac{0.003}{\sqrt{10}} = 0.461 \pm 0.002$$

2. Erreur systématique :

L'intervalle de confiance (0.459 à 0.463) n'inclut pas la valeur attendue de 0.470, ce qui suggère une erreur systématique.

Exercice 7 : Histogramme et distribution

Les concentrations en nitrate (en $\mu\text{g/mL}$) dans un échantillon d'eau sont : 0.50, 0.51, 0.51, 0.53, 0.51, 0.48, 0.51, 0.52, 0.51, 0.49.

1. Construisez un tableau de fréquence.
2. Tracez un histogramme.

Solution :

1. Tableau de fréquence :

Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	Fréquence
0.48	1
0.49	1
0.50	1
0.51	5
0.52	1
0.53	1

2. Histogramme :
(L'histogramme montre une concentration de mesures autour de 0.51 $\mu\text{g/mL}$, avec une distribution asymétrique.)

Exercice 8 : Comparaison de deux échantillons

Deux échantillons de sang ont les concentrations suivantes en glucose (en mg/dL) :

Échantillon A : 95, 98, 97, 96, 99

Échantillon B : 100, 102, 101, 103, 104

1. Calculez la moyenne et l'écart type pour chaque échantillon.
2. Comparez les coefficients de variation.

Solution :

1. Moyenne et écart type :

Échantillon A : Moyenne : 97 mg/dL

Écart type : 1.58 mg/dL

Échantillon B : Moyenne : 102 mg/dL

Écart type : 1.58 mg/dL

2. Coefficient de variation :

Échantillon A :

$$CV = \frac{1.58}{97} \times 100 \approx 1.63\%$$

Échantillon B :

$$CV = \frac{1.58}{102} \times 100 \approx 1.55\%$$

Les deux échantillons ont une variabilité similaire.

Exercice 9 : Distribution normale et probabilité

Données : La concentration en potassium dans un échantillon de sang suit une distribution normale avec une moyenne de 4.0 mM et un écart type de 0.2 mM.

1. Quelle est la probabilité qu'une mesure soit inférieure à 3.8 mM ?
2. Quelle est la probabilité qu'une mesure soit comprise entre 3.9 mM et 4.1 mM ?

Solution :

1. Probabilité inférieure à 3.8 mM :

Calcul de Z :

$$Z = \frac{3.8 - 4.0}{0.2} = -1$$

D'après la table de la distribution normale, la probabilité pour $Z < -1$ est d'environ 15.87%.

2. Probabilité entre 3.9 mM et 4.1 mM :

Ces valeurs correspondent à $\mu \pm 0.5\sigma$. La probabilité est d'environ 38.29%.

Problématiques

Exercice 1 : Analyse de la concentration en glucose dans le sang

Un laboratoire analyse la concentration en glucose (en mg/dL) dans le sang de plusieurs patients. Les résultats des mesures sont les suivants : 92, 95, 94, 96, 98, 97, 93, 96, 95, 94.

1. Calculez la moyenne et l'écart type de ces mesures.
2. Déterminez la variance et le coefficient de variation.
3. Calculez les limites de confiance à 95% pour la concentration en glucose.
4. Interprétez les résultats en termes de précision et de fiabilité des mesures.

Solution :

1. **Moyenne :**

$$\bar{X} = \frac{92 + 95 + 94 + 96 + 98 + 97 + 93 + 96 + 95 + 94}{10} = 95 \text{ mg/dL}$$

2. **Écart type :**

Calcul des écarts à la moyenne et de leurs carrés :

x_i	$x_i - \bar{X}$	$(x_i - \bar{X})^2$
92	-3	9
95	0	0
94	-1	1
96	1	1
98	3	9
97	2	4
93	-2	4
96	1	1
95	0	0
94	-1	1

Somme des carrés des écarts :

$$9 + 0 + 1 + 1 + 9 + 4 + 4 + 1 + 0 + 1 = 30.$$

Écart type :

$$s = \sqrt{\frac{30}{10-1}} = \sqrt{3.33} \approx 1.83 \text{ mg/dL}$$

3. **Variance :**

$$s^2 = (1.83)^2 = 3.35 \text{ (mg/dL)}^2$$

4. **Coefficient de variation :**

$$CV = \frac{1.83}{95} \times 100 \approx 1.93\%$$

5. **Limites de confiance à 95% :**

Pour $n = 10$ et un niveau de confiance de 95%, $t_9 = 2.26$.

$$LC = 95 \pm 2.26 \times \frac{1.83}{\sqrt{10}} = 95 \pm 1.31 \text{ mg/dL}$$

Interprétation : La concentration moyenne en glucose est de 95 mg/dL, avec une variabilité modérée (écart type de 1.83 mg/dL). Les limites de confiance à 95% indiquent que la vraie concentration se situe entre 93.69 mg/dL et 96.31 mg/dL.

Exercice 2 : Analyse de la concentration en chlorure dans l'eau de mer

Un échantillon d'eau de mer est analysé pour déterminer la concentration en chlorure (en g/L). Les résultats des mesures sont les suivants : 18.2, 18.5, 18.3, 18.6, 18.4, 18.7, 18.3, 18.5, 18.4, 18.6.

1. Calculez la moyenne et l'écart type de ces mesures.
2. Déterminez la variance et le coefficient de variation.
3. Calculez les limites de confiance à 99% pour la concentration en chlorure.
4. Interprétez les résultats en termes de précision et de fiabilité des mesures.

Solution :

1. **Moyenne :**

$$\bar{X} = \frac{18.2 + 18.5 + 18.3 + 18.6 + 18.4 + 18.7 + 18.3 + 18.5 + 18.4 + 18.6}{10} = 18.45 \text{ g/L}$$

2. **Écart type :**

Calcul des écarts à la moyenne et de leurs carrés :

x_i	$x_i - \bar{X}$	$(x_i - \bar{X})^2$
18.2	-0.25	0.0625
18.5	0.05	0.0025
18.3	-0.15	0.0225
18.6	0.15	0.0225
18.4	-0.05	0.0025
18.7	0.25	0.0625
18.3	-0.15	0.0225
18.5	0.05	0.0025
18.4	-0.05	0.0025
18.6	0.15	0.0225

Somme des carrés des écarts :

$$0.0625 + 0.0025 + 0.0225 + 0.0225 + 0.0025 + 0.0625 + 0.0225 + 0.0025 + 0.0025 + 0.0225 = 0.225.$$

Écart type :

$$s = \sqrt{\frac{0.225}{10 - 1}} = \sqrt{0.025} \approx 0.158 \text{ g/L}$$

3. **Variance :**

$$s^2 = (0.158)^2 = 0.025 \text{ (g/L)}^2$$

4. **Coefficient de variation :**

$$CV = \frac{0.158}{18.45} \times 100 \approx 0.86\%$$

5. **Limites de confiance à 99% :**

Pour $n = 10$ et un niveau de confiance de 99%, $t_9 = 3.25$.

$$LC = 18.45 \pm 3.25 \times \frac{0.158}{\sqrt{10}} = 18.45 \pm 0.163 \text{ g/L}$$

Interprétation : La concentration moyenne en chlorure est de 18.45 g/L, avec une faible variabilité (écart type de 0.158 g/L). Les limites de confiance à 99% indiquent que la vraie concentration se situe entre 18.29 g/L et 18.61 g/L.

Exercice 3 : Analyse de la concentration en fer dans un échantillon de sol

Un échantillon de sol est analysé pour déterminer la concentration en fer (en mg/kg). Les résultats des mesures sont les suivants : 120, 122, 121, 123, 124, 122, 121, 123, 122, 124.

1. Calculez la moyenne et l'écart type de ces mesures.
2. Déterminez la variance et le coefficient de variation.
3. Calculez les limites de confiance à 95% pour la concentration en fer.
4. Interprétez les résultats en termes de précision et de fiabilité des mesures.

Solution :

1. **Moyenne :**

$$\bar{X} = \frac{120 + 122 + 121 + 123 + 124 + 122 + 121 + 123 + 122 + 124}{10} = 122.2 \text{ mg/kg}$$

2. **Écart type :**

Calcul des écarts à la moyenne et de leurs carrés :

x_i	$x_i - \bar{X}$	$(x_i - \bar{X})^2$
120	-2.2	4.84
122	-0.2	0.04
121	-1.2	1.44
123	0.8	0.64
124	1.8	3.24
122	-0.2	0.04
121	-1.2	1.44
123	0.8	0.64
122	-0.2	0.04
124	1.8	3.24

Somme des carrés des écarts :

$$4.84 + 0.04 + 1.44 + 0.64 + 3.24 + 0.04 + 1.44 + 0.64 + 0.04 + 3.24 = 15.6.$$

Écart type :

$$s = \sqrt{\frac{15.6}{10-1}} = \sqrt{1.73} \approx 1.32 \text{ mg/kg}$$

3. **Variance :**

$$s^2 = (1.32)^2 = 1.74 \text{ (mg/kg)}^2$$

4. **Coefficient de variation :**

$$CV = \frac{1.32}{122.2} \times 100 \approx 1.08\%$$

5. **Limites de confiance à 95% :**

Pour $n = 10$ et un niveau de confiance de 95%, $t_9 = 2.26$.

$$LC = 122.2 \pm 2.26 \times \frac{1.32}{\sqrt{10}} = 122.2 \pm 0.94 \text{ mg/kg}$$

Interprétation : La concentration moyenne en fer est de 122.2 mg/kg, avec une faible variabilité (écart type de 1.32 mg/kg). Les limites de confiance à 95% indiquent que la vraie concentration se situe entre 121.26 mg/kg et 123.14 mg/kg.

Exercice 4 : Analyse de la concentration en nitrate dans un échantillon d'eau

Un échantillon d'eau est analysé pour déterminer la concentration en nitrate (en mg/L). Les résultats des mesures sont les suivants : 5.2, 5.3, 5.1, 5.4, 5.2, 5.3, 5.1, 5.4, 5.2, 5.3.

1. Calculez la moyenne et l'écart type de ces mesures.
2. Déterminez la variance et le coefficient de variation.
3. Calculez les limites de confiance à 95% pour la concentration en nitrate.
4. Interprétez les résultats en termes de précision et de fiabilité des mesures.

Solution :

1. **Moyenne :**

$$\bar{X} = \frac{5.2 + 5.3 + 5.1 + 5.4 + 5.2 + 5.3 + 5.1 + 5.4 + 5.2 + 5.3}{10} = 5.25 \text{ mg/L}$$

2. **Écart type :**

Calcul des écarts à la moyenne et de leurs carrés :

x_i	$x_i - \bar{X}$	$(x_i - \bar{X})^2$
5.2	-0.05	0.0025
5.3	0.05	0.0025
5.1	-0.15	0.0225
5.4	0.15	0.0225
5.2	-0.05	0.0025
5.3	0.05	0.0025
5.1	-0.15	0.0225
5.4	0.15	0.0225
5.2	-0.05	0.0025
5.3	0.05	0.0025

Somme des carrés des écarts :

$$0.0025 + 0.0025 + 0.0225 + 0.0225 + 0.0025 + 0.0025 + 0.0225 + 0.0225 + 0.0025 + 0.0025 = 0.105.$$

Écart type :

$$s = \sqrt{\frac{0.105}{10 - 1}} = \sqrt{0.0117} \approx 0.108 \text{ mg/L}$$

3. **Variance :**

$$s^2 = (0.108)^2 = 0.0117 \text{ (mg/L)}^2$$

4. **Coefficient de variation :**

$$CV = \frac{0.108}{5.25} \times 100 \approx 2.06\%$$

5. **Limites de confiance à 95% :**

Pour $n = 10$ et un niveau de confiance de 95%, $t_9 = 2.26$.

$$LC = 5.25 \pm 2.26 \times \frac{0.108}{\sqrt{10}} = 5.25 \pm 0.077 \text{ mg/L}$$

Interprétation : La concentration moyenne en nitrate est de 5.25 mg/L, avec une faible variabilité (écart type de 0.108 mg/L). Les limites de confiance à 95% indiquent que la vraie concentration se situe entre 5.17 mg/L et 5.33 mg/L.

Exercice 5 : Analyse de la concentration en cuivre dans un échantillon d'eau industrielle

Un échantillon d'eau industrielle est analysé pour déterminer la concentration en cuivre (en mg/L). Les résultats des mesures sont les suivants : 0.52, 0.53, 0.51, 0.54, 0.52, 0.53, 0.51, 0.54, 0.52, 0.53.

1. Calculez la moyenne et l'écart type de ces mesures.
2. Déterminez la variance et le coefficient de variation.
3. Calculez les limites de confiance à 99% pour la concentration en cuivre.
4. Interprétez les résultats en termes de précision et de fiabilité des mesures.

Solution :

1. **Moyenne :**

$$\bar{X} = \frac{0.52 + 0.53 + 0.51 + 0.54 + 0.52 + 0.53 + 0.51 + 0.54 + 0.52 + 0.53}{10} = 0.525 \text{ mg/L}$$

2. **Écart type :**

Calcul des écarts à la moyenne et de leurs carrés :

x_i	$x_i - \bar{X}$	$(x_i - \bar{X})^2$
0.52	-0.005	0.000025
0.53	0.005	0.000025
0.51	-0.015	0.000225
0.54	0.015	0.000225
0.52	-0.005	0.000025
0.53	0.005	0.000025
0.51	-0.015	0.000225
0.54	0.015	0.000225
0.52	-0.005	0.000025
0.53	0.005	0.000025

Somme des carrés des écarts :

$$0.000025 + 0.000025 + 0.000225 + 0.000225 + 0.000025 + 0.000025 + 0.000225 + 0.000225 + 0.000025 + 0.000025 = 0.00105.$$

Écart type :

$$s = \sqrt{\frac{0.00105}{10 - 1}} = \sqrt{0.000117} \approx 0.0108 \text{ mg/L}$$

3. **Variance :**

$$s^2 = (0.0108)^2 = 0.000117 \text{ (mg/L)}^2$$

4. **Coefficient de variation :**

$$CV = \frac{0.0108}{0.525} \times 100 \approx 2.06\%$$

5. **Limites de confiance à 99% :**

Pour $n = 10$ et un niveau de confiance de 99%, $t_9 = 3.25$.

$$LC = 0.525 \pm 3.25 \times \frac{0.0108}{\sqrt{10}} = 0.525 \pm 0.011 \text{ mg/L}$$

Interprétation : La concentration moyenne en cuivre est de 0.525 mg/L, avec une faible variabilité (écart type de 0.0108 mg/L). Les limites de confiance à 99% indiquent que la vraie concentration se situe entre 0.514 mg/L et 0.536 mg/L.

Exercices avec corrigés du chapitre IV

Exercice 1 : Calcul de la droite de régression

Données :

Concentration (mg)	Absorbance
1.0	0.060
2.0	0.140
3.3	0.217
5.3	0.331

Établir la droite de régression et calculer les erreurs associées à la pente et à l'ordonnée à l'origine.

Solution :

1. Calcul de la moyenne des x et y :

$$\bar{x} = \frac{1.0 + 2.0 + 3.3 + 5.3}{4} = 2.9 \text{ mg}$$

$$\bar{y} = \frac{0.060 + 0.140 + 0.217 + 0.331}{4} = 0.187$$

2. Calcul de la pente b :

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} = \frac{0.6412}{10.34} = 0.062$$

3. Calcul de l'ordonnée à l'origine a :

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.187 - (0.062 \times 2.9) = 0.0072$$

4. Équation de la droite de régression :

$$y = 0.062x + 0.0072$$

5. Calcul des erreurs :

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

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

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

6. Limites de confiance à 95% :

$$b = 0.062 \pm (2.57 \times 0.0032) = 0.062 \pm 0.0082$$

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

Exercice 2 : Calcul de la limite de détection (LD) et de quantification (LQ)

Données :

- Signal du blanc (y_B) : 0.005
- Écart type du blanc (S_B) : 0.001

Calculer la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ).

Solution :

1. Limite de détection (LD) :

$$LD = y_B + 3S_B = 0.005 + 3 \times 0.001 = 0.008$$

2. Limite de quantification (LQ) :

$$LQ = y_B + 10S_B = 0.005 + 10 \times 0.001 = 0.015$$

Exercice 3 : Calcul du coefficient de corrélation

Données :

Concentration (mg)	Absorbance
1.0	0.060
2.0	0.140
3.3	0.217
5.3	0.331

Calculer le coefficient de corrélation r .

Solution :

1. Calcul des sommes nécessaires :

$$\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = 0.6412$$

$$\sum(x_i - \bar{x})^2 = 10.34$$

$$\sum(y_i - \bar{y})^2 = 0.04$$

2. Calcul du coefficient de corrélation r :

$$r = \frac{0.6412}{\sqrt{10.34 \times 0.04}} = \frac{0.6412}{0.643} \approx 0.997$$

Exercice 4 : Calcul de la concentration d'un analyte inconnu

Données :

- Droite de régression établie : $y = 0.062x + 0.0072$
- Absorbance mesurée pour un échantillon inconnu : $y = 0.200$

Calculer la concentration de l'analyte dans l'échantillon inconnu.

Solution :

1. Utilisation de l'équation de la droite de régression pour déterminer la concentration x :

$$y = 0.062x + 0.0072$$

On isole x :

$$x = \frac{y - 0.0072}{0.062}$$

2. Calcul de la concentration :

$$x = \frac{0.200 - 0.0072}{0.062} = \frac{0.1928}{0.062} \approx 3.11 \text{ mg}$$

La concentration de l'analyte dans l'échantillon inconnu est d'environ **3.11 mg**.

Exercice 5 : Calcul de l'intervalle de confiance pour une concentration

Données :

- Droite de régression établie : $y = 0.062x + 0.0072$
- Absorbance mesurée pour un échantillon inconnu : $y = 0.200$
- Erreur résiduelle $S_{y/x} = 0.0103$
- Nombre de points de calibration $n = 4$
- Valeur de t pour $n - 2 = 2$ degrés de liberté et un niveau de confiance de 95% : $t = 4.30$

Calculer l'intervalle de confiance à 95% pour la concentration de l'analyte dans l'échantillon inconnu.

Solution :

1. Calcul de la concentration x comme dans l'exercice précédent :

$$x = \frac{0.200 - 0.0072}{0.062} \approx 3.11 \text{ mg}$$

2. Calcul de l'erreur standard de la concentration S_x :

$$S_x = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

Où :

- $S_{y/x} = 0.0103$
- $b = 0.062$
- $n = 4$
- $\bar{y} = 0.187$
- $\sum (x_i - \bar{x})^2 = 10.34$

3. Calcul des termes intermédiaires :

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{4} = 0.25$$

$$\frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{(0.200 - 0.187)^2}{(0.062)^2 \times 10.34} = \frac{0.000169}{0.0397} \approx 0.00426$$

$$S_x = \frac{0.0103}{0.062} \sqrt{0.25 + 0.00426} = 0.166 \times \sqrt{0.25426} \approx 0.166 \times 0.504 \approx 0.0837$$

4. Calcul de l'intervalle de confiance :

$$\text{Intervalle de confiance} = x \pm t \times S_x$$

$$\text{Intervalle de confiance} = 3.11 \pm 4.30 \times 0.0837$$

$$\text{Intervalle de confiance} = 3.11 \pm 0.360$$

L'intervalle de confiance à 95% pour la concentration de l'analyte dans l'échantillon inconnu est **3.11 ± 0.36 mg**, soit entre **2.75 mg** et **3.47 mg**.

Exercice 6 : Calcul de la droite de régression et de la concentration d'un analyte inconnu

Données :

Concentration (mg/L)	Absorbance
2.0	0.120
4.0	0.240
6.0	0.360
8.0	0.480

1. Établir la droite de régression.
2. Calculer la concentration d'un échantillon inconnu dont l'absorbance mesurée est de 0.300.

Solution :

1. Calcul de la droite de régression :

- Calcul des moyennes \bar{x} et \bar{y} :

$$\bar{x} = \frac{2.0 + 4.0 + 6.0 + 8.0}{4} = 5.0 \text{ mg/L}$$

$$\bar{y} = \frac{0.120 + 0.240 + 0.360 + 0.480}{4} = 0.300$$

- Calcul de la pente b :

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} = \frac{4.8}{20} = 0.24$$

- Calcul de l'ordonnée à l'origine a :

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.300 - (0.24 \times 5.0) = 0.300 - 1.2 = -0.900$$

- Équation de la droite de régression :

$$y = 0.24x - 0.900$$

2. **Calcul de la concentration de l'échantillon inconnu :**

$$x = \frac{y - a}{b} = \frac{0.300 - (-0.900)}{0.24} = \frac{1.200}{0.24} = 5.0 \text{ mg/L}$$

La concentration de l'analyte dans l'échantillon inconnu est de **5.0 mg/L**.

Exercice 7 : Calcul de la limite de détection (LD) et de quantification (LQ)

Données :

- Signal du blanc (y_B) : 0.010
- Écart type du blanc (S_B) : 0.002

Calculer la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ).

Solution :

1. **Limite de détection (LD) :**

$$LD = y_B + 3S_B = 0.010 + 3 \times 0.002 = 0.010 + 0.006 = 0.016$$

2. **Limite de quantification (LQ) :**

$$LQ = y_B + 10S_B = 0.010 + 10 \times 0.002 = 0.010 + 0.020 = 0.030$$

- La limite de détection (LD) est de **0.016**.
- La limite de quantification (LQ) est de **0.030**.

Exercice 8 : Calcul de l'intervalle de confiance pour une concentration

Données :

- Droite de régression établie : $y = 0.24x - 0.900$
- Absorbance mesurée pour un échantillon inconnu : $y = 0.300$
- Erreur résiduelle $S_{y/x} = 0.010$
- Nombre de points de calibration $n = 4$
- Valeur de t pour $n - 2 = 2$ degrés de liberté et un niveau de confiance de 95% : $t = 4.30$

Calculer l'intervalle de confiance à 95% pour la concentration de l'analyte dans l'échantillon inconnu.

Solution :

1. Calcul de la concentration x :

$$x = \frac{y - a}{b} = \frac{0.300 - (-0.900)}{0.24} = \frac{1.200}{0.24} = 5.0 \text{ mg/L}$$

2. Calcul de l'erreur standard de la concentration S_x :

$$S_x = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

Où :

- $S_{y/x} = 0.010$
- $b = 0.24$
- $n = 4$
- $\bar{y} = 0.300$
- $\sum (x_i - \bar{x})^2 = 20$

3. Calcul des termes intermédiaires :

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{4} = 0.25$$

$$\frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{(0.300 - 0.300)^2}{(0.24)^2 \times 20} = \frac{0}{1.152} = 0$$

$$S_x = \frac{0.010}{0.24} \sqrt{0.25 + 0} = 0.0417 \times 0.5 = 0.0208$$

4. Calcul de l'intervalle de confiance :

$$\text{Intervalle de confiance} = x \pm t \times S_x$$

$$\text{Intervalle de confiance} = 5.0 \pm 4.30 \times 0.0208$$

$$\text{Intervalle de confiance} = 5.0 \pm 0.0894$$

L'intervalle de confiance à 95% pour la concentration de l'analyte dans l'échantillon inconnu est 5.0 ± 0.089 mg/L, soit entre **4.91 mg/L** et **5.09 mg/L**.

Exercice 9 : Calcul du coefficient de corrélation

Données :

Concentration (mg/L)	Absorbance
1.0	0.050
2.0	0.100
3.0	0.150
4.0	0.200

Calculer le coefficient de corrélation r .

Solution :

1. Calcul des moyennes \bar{x} et \bar{y} :

$$\bar{x} = \frac{1.0 + 2.0 + 3.0 + 4.0}{4} = 2.5 \text{ mg/L}$$

$$\bar{y} = \frac{0.050 + 0.100 + 0.150 + 0.200}{4} = 0.125$$

2. Calcul des sommes nécessaires :

$$\begin{aligned} & \sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \\ &= (1.0 - 2.5)(0.050 - 0.125) + (2.0 - 2.5)(0.100 - 0.125) \\ &+ (3.0 - 2.5)(0.150 - 0.125) + (4.0 - 2.5)(0.200 - 0.125) \\ &= (-1.5)(-0.075) + (-0.5)(-0.025) + (0.5)(0.025) + (1.5)(0.075) \\ &= 0.1125 + 0.0125 + 0.0125 + 0.1125 = 0.250 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum(x_i - \bar{x})^2 &= (1.0 - 2.5)^2 + (2.0 - 2.5)^2 + (3.0 - 2.5)^2 + (4.0 - 2.5)^2 \\ &= 2.25 + 0.25 + 0.25 + 2.25 = 5.0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum(y_i - \bar{y})^2 &= (0.050 - 0.125)^2 + (0.100 - 0.125)^2 + (0.150 - 0.125)^2 \\ &+ (0.200 - 0.125)^2 \\ &= 0.005625 + 0.000625 + 0.000625 + 0.005625 = 0.0125 \end{aligned}$$

3. Calcul du coefficient de corrélation r :

$$r = \frac{0.250}{\sqrt{5.0 \times 0.0125}} = \frac{0.250}{\sqrt{0.0625}} = \frac{0.250}{0.25} = 1.0$$

Le coefficient de corrélation r est de **1.0**, indiquant une corrélation parfaite positive.

Problématiques

Exercice 1 : Relation linéaire entre l'absorbance et la concentration de MnO_4^-

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.

Solution :

x_i	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	0.060	-1.9	3.61	-0.127	0.0161	0.2413	0.0692	0.0092	$8.46 \cdot 10^{-5}$
2.0	0.140	-0.9	0.81	-0.047	0.0022	0.0423	0.1312	0.0088	$7.74 \cdot 10^{-5}$
3.3	0.217	0.4	0.16	0.030	0.0009	0.0120	0.2118	0.0052	$2.7 \cdot 10^{-5}$
5.3	0.331	2.4	5.76	0.144	0.0207	0.3456	0.3358	-0.0048	$2.3 \cdot 10^{-5}$
Total		0	10.34	0	0.04	0.6412			$21.2 \cdot 10^{-5}$

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

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

La pente b : $b = 0.6412 / 10.34 = 0.062$

L'ordonnée à l'origine : $a = 0.187 - (0.062 \times 2.9) = 0.0072$

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

Les erreurs de la pente et l'ordonnée à l'origine :

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

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

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

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

Les limites de confiance pour $t_5=2.57$ à 95%

$$b = 0.062 \pm (2.57 \times 0.0032) = 0.062 \pm 0.0082$$

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

Exercice 2 : Relation linéaire entre la conductivité et la concentration de NaCl

La relation linéaire entre la conductivité (en $\mu\text{S/cm}$) et la concentration de NaCl (en mg/L) peut être déterminée pour quantifier la salinité dans un échantillon d'eau de mer. La droite d'étalonnage obtenue est la suivante :

Concentration de NaCl (mg/L)	Conductivité ($\mu\text{S/cm}$)
10.0	200
20.0	400
30.0	600
40.0	800

Établir la droite de régression et calculer les erreurs associées à la pente et à l'ordonnée à l'origine.

Solution :

1. Calcul des moyennes \bar{x} et \bar{y} :

$$\bar{x} = \frac{10.0 + 20.0 + 30.0 + 40.0}{4} = 25.0 \text{ mg/L}$$

$$\bar{y} = \frac{200 + 400 + 600 + 800}{4} = 500 \text{ } \mu\text{S/cm}$$

2. **Calcul des sommes nécessaires :**

x_i	y_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})$
10.0	200	-15.0	225	-300	90,000	4500
20.0	400	-5.0	25	-100	10,000	500
30.0	600	5.0	25	100	10,000	500
40.0	800	15.0	225	300	90,000	4500
Totale			500		200,000	10,000

3. **Calcul de la pente b :**

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} = \frac{10,000}{500} = 20.0 \text{ } \mu\text{S/cm per mg/L}$$

4. **Calcul de l'ordonnée à l'origine a :**

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 500 - (20.0 \times 25.0) = 500 - 500 = 0.0 \text{ } \mu\text{S/cm}$$

5. **Équation de la droite de régression :**

$$y = 20.0x + 0.0$$

6. **Calcul des erreurs :**

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} = \sqrt{\frac{0}{2}} = 0.0 \text{ } \mu\text{S/cm}$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0.0}{\sqrt{500}} = 0.0 \text{ } \mu\text{S/cm per mg/L}$$

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum(x_i - \bar{x})^2}} = 0.0 \sqrt{\frac{3000}{4 \times 500}} = 0.0 \text{ } \mu\text{S/cm}$$

7. **Limites de confiance à 95% :**

$$b = 20.0 \pm (2.57 \times 0.0) = 20.0 \pm 0.0 \mu\text{S/cm per mg/L}$$

$$a = 0.0 \pm (2.57 \times 0.0) = 0.0 \pm 0.0 \mu\text{S/cm}$$

La droite de régression est $y = 20.0x$.

Les erreurs associées à la pente et à l'ordonnée à l'origine sont négligeables.

Les limites de confiance à 95% pour la pente et l'ordonnée à l'origine sont respectivement $20.0 \pm 0.0 \mu\text{S/cm per mg/L}$ et $0.0 \pm 0.0 \mu\text{S/cm}$.

Exercice 3 : Relation linéaire entre la fluorescence et la concentration de quinine

La relation linéaire entre l'intensité de fluorescence (en unités arbitraires, UA) et la concentration de quinine (en $\mu\text{g/L}$) peut être déterminée pour quantifier la quinine dans un échantillon d'eau tonique. La droite d'étalonnage obtenue est la suivante :

Concentration de quinine ($\mu\text{g/L}$)	Intensité de fluorescence (UA)
5.0	50
10.0	100
15.0	150
20.0	200

Établir la droite de régression et calculer les erreurs associées à la pente et à l'ordonnée à l'origine.

Solution :

1. Calcul des moyennes \bar{x} et \bar{y} :

$$\bar{x} = \frac{5.0 + 10.0 + 15.0 + 20.0}{4} = 12.5 \mu\text{g/L}$$

$$\bar{y} = \frac{50 + 100 + 150 + 200}{4} = 125 \text{ UA}$$

2. Calcul des sommes nécessaires :

x_i	y_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})$
5.0	50	-7.5	56.25	-75	5,625	562.5
10.0	100	-2.5	6.25	25	625	62.5
15.0	150	2.5	6.25	25	625	62.5

	20.0	200	7.5	56.25	75	5,625	562.5
Totale				125.0		12,500	1,250

3. **Calcul de la pente b :**

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} = \frac{1,250}{125.0} = 10.0 \text{ UA per } \mu\text{g/L}$$

4. **Calcul de l'ordonnée à l'origine a :**

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 125 - (10.0 \times 12.5) = 125 - 125 = 0.0 \text{ UA}$$

5. **Équation de la droite de régression :**

$$y = 10.0x + 0.0$$

6. **Calcul des erreurs :**

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} = \sqrt{\frac{0}{2}} = 0.0 \text{ UA}$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0.0}{\sqrt{125.0}} = 0.0 \text{ UA per } \mu\text{g/L}$$

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum(x_i - \bar{x})^2}} = 0.0 \sqrt{\frac{750.0}{4 \times 125.0}} = 0.0 \text{ UA}$$

7. **Limites de confiance à 95% :**

$$b = 10.0 \pm (2.57 \times 0.0) = 10.0 \pm 0.0 \text{ UA per } \mu\text{g/L}$$

$$a = 0.0 \pm (2.57 \times 0.0) = 0.0 \pm 0.0 \text{ UA}$$

La droite de régression est $y = 10.0x$.

Les erreurs associées à la pente et à l'ordonnée à l'origine sont négligeables.

Les limites de confiance à 95% pour la pente et l'ordonnée à l'origine sont respectivement $10.0 \pm 0.0 \text{ UA per } \mu\text{g/L}$ et $0.0 \pm 0.0 \text{ UA}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. **AFNOR.** (1994). *NF ISO 5725-1 : Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 1 : Principes généraux et définitions.*
2. **AFNOR.** (1998). *NF V03-110 : Procédure de validation intralaboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence.*
3. **AFNOR.** (2017). *NF ISO/CEI 17025 : Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais.*
4. **Biansan, J.-M., Blat, S., Nicoules, C., & Olive, J.-F.** (2017). *Notion d'Erreurs et d'Incertitudes en Sciences Expérimentales (Version 2017).*
5. **Bourdillon, C.** (2001). *Notions de Base sur les Incertitudes et le Traitement des Données Expérimentales en Physique, Chimie, Biologie (Version Juillet 2001).*
6. **Brereton, R. G.** (2007). *Applied Chemometrics for Scientists.* Wiley.
7. **Chellai, F.** (2016). *Techniques Statistiques pour la Validation des Méthodes selon le Référentiel ISO 17025.*
8. **Commission européenne.** (2002). *Décision de la Commission 2002/657 du 12 août 2002 portant modalités d'application de la directive 96/23/CE en ce qui concerne les performances des méthodes d'analyse et l'interprétation des résultats.*
9. **Ellison, S. L. R., Barwick, V. J., & Farrant, T. J. D.** (2009). *Practical Statistics for the Analytical Scientist* (2nd Edition). Royal Society of Chemistry.
10. **Feinberg, M.** (2000). *La validation des méthodes d'analyse.* Le Cahier des Techniques de l'Inra, 44, 19-49.
11. **Feinberg, M.** (2003). *L'incertitude des mesures analytiques.* Le Cahier des Techniques de l'Inra, 50, 3-10.
12. **Feinberg, M.** (2006). *Approche globale et harmonisée de la validation.* Spectra Analyse, 249, 16-23.
13. **Feinberg, M.** (2010a). *Principes et vocabulaire in Validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude.* Le Cahier des Techniques de l'Inra, numéro spécial, 13-25.
14. **Feinberg, M.** (2010b). *Mise en œuvre du profil d'exactitude in Validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude.* Le Cahier des Techniques de l'Inra, numéro spécial, 27-44.
15. **Feinberg, M.** (2010c). *Interprétation du profil d'exactitude in Validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude.* Le Cahier des Techniques de l'Inra, numéro spécial, 45-59.
16. **GEN 10 Rev 02.** (2018). *Politique sur les incertitudes dans le domaine d'étalonnage d'ALGERAC du 19-03-2018.*

17. **Guilhem, J.** (2005). *Chimiométrie : Méthodes et Applications*. Éditions Lavoisier.
18. **Hamida, S.** (2019). *Cours et Exercices de Chimiométrie*.
19. **Harris, D. C.** (2010). *Chimie Analytique*. De Boeck Supérieur.
20. **Harris, D. C.** (2016). *Quantitative Chemical Analysis* (9th Edition). W.H. Freeman and Company.
21. **ICH.** (2005). *Q2(R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology*. International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use.
22. **ILAC.** (2013). *ILAC P14:01/2013 Politique de l'ILAC sur l'incertitude dans l'étalonnage*.
23. **ILAC.** (2013). *ILAC P10:01/2013 Politique de l'ILAC sur la traçabilité des résultats de mesure*.
24. **ISO.** (1997). *Guide 32 : Étalonnage en chimie analytique et utilisation de matériaux de référence certifiés*.
25. **JCGM.** (2008). *JCGM 100:2008 Evaluation des données de mesure – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure*.
26. **JCGM.** (2012). *JCGM 200:2012 Vocabulaire international de métrologie — Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)*.
27. **Lebrun, P.** (2010). *Méthodes Statistiques en Chimie Analytique*. De Boeck.
28. **Massart, D. L., et al.** (2003). *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A* (3rd Edition). Elsevier, Amsterdam.
29. **Masson, J.** (2005). *Statistiques pour les Sciences Expérimentales*. Dunod.
30. **Masson, P.** (2008). *Validation des Méthodes d'Analyse en Chimie*. Lavoisier.
31. **Miller, J. C., & Miller, J. N.** (2018). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (7th Edition). Pearson.
32. **Miller, J. N., & Miller, J. C.** (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (4th Edition). Pearson Education.
33. **Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R.** (2008). *Principios de Análisis Instrumental* (6th Edition).
34. **Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R.** (2017). *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning.
35. **Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, F. J.** (2012). *Analyse Chimique*. De Boeck Supérieur.
36. **Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R.** (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8th Edition). Cengage Learning.
37. **Skoog, D. A., & West, D. M.** (2005). *Química Analítica* (4th Edition).
38. **Thompson, M., Ellison, S. L. R., & Wood, R.** (2002). *Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis*. Pure and Applied Chemistry, Vol. 74, No. 5, pp. 835–855

ANNEXES

Annexe 1

GLOSSAIRE

Blanc de méthode analytique : Un échantillon contenant tous les composants de la matrice (solvants, réactifs, etc.) **sauf l'analyte**. Il est utilisé pour évaluer les interférences potentielles et les bruits de fond dans une méthode analytique. Pour les échantillons solides, seuls les réactifs sont considérés comme un blanc de méthode.

Échantillon fortifié : Un échantillon auquel on a ajouté une **quantité connue** d'une ou plusieurs substances chimiques d'intérêt. La quantité ajoutée doit se situer entre **50 % et 100 %** de la concentration initiale de l'analyte. Il est utilisé pour évaluer la précision et la justesse de la méthode.

Matériau de référence (MR) : Un matériau dont une ou plusieurs propriétés sont **suffisamment bien définies** pour servir de référence dans l'évaluation d'une méthode de mesure. Les MR sont préparés à partir de solutions mères différentes de celles utilisées pour les étalons et doivent être **traçables** et validés périodiquement.

Matériau de référence certifié (MRC) : Un matériau dont les propriétés sont **certifiées** par une procédure techniquement valide, accompagné d'un certificat délivré par un organisme de certification reconnu. Les MRC sont utilisés pour valider les méthodes analytiques et assurer la traçabilité des résultats.

Réplica : Plusieurs **parties aliquotes distinctes** d'un même échantillon, soumises aux mêmes procédures analytiques (du prétraitement au dosage). Les répliques permettent d'évaluer la **répétabilité** d'une méthode.

Matrice : L'ensemble des **constituants** d'un échantillon autres que l'analyte. La matrice peut influencer les performances analytiques en raison d'interférences ou d'effets de matrice.

Standard interne : Une espèce chimique **similaire à l'analyte**, ajoutée en quantité connue aux étalons, aux blancs et aux échantillons. Le standard interne sert à corriger les variations de réponse instrumentale et à améliorer la précision des mesures.

Incertitude de mesure : Une estimation quantitative de la **dispersion des valeurs** attribuées à un mesurande, reflétant les erreurs systématiques et aléatoires associées à la méthode de mesure. Elle est exprimée sous forme d'un intervalle de confiance.

Validation de méthode : Le processus visant à démontrer qu'une méthode analytique est **adaptée à son usage prévu**. Cela inclut l'évaluation de paramètres tels que la justesse, la précision, la spécificité, la limite de détection, la limite de quantification et la robustesse.

Justesse (Trueness) : La proximité entre la **valeur moyenne obtenue** par une méthode analytique et la valeur de référence (vraie ou acceptée). Elle reflète l'absence d'erreurs systématiques.

Précision : La proximité entre les **résultats individuels** obtenus lors de mesures répétées dans les mêmes conditions. Elle inclut la répétabilité (mêmes conditions) et la reproductibilité (conditions différentes).

Chimométrie : Une discipline utilisant des **méthodes mathématiques et statistiques** pour optimiser les procédures expérimentales et analyser des données chimiques. Elle inclut des techniques comme la régression linéaire, l'analyse en composantes principales (ACP) et les modèles de

Analyse en composantes principales (ACP) : Une méthode de chimométrie utilisée pour **réduire la dimensionnalité** des données en transformant les variables corrélées en un ensemble de variables non corrélées appelées composantes principales.

Courbe d'étalonnage : Une relation mathématique entre la **réponse instrumentale** et la concentration de l'analyte, établie à l'aide d'étalons de concentration connue. Elle est utilisée pour déterminer la concentration d'analyte dans des échantillons inconnus.

Traçabilité : La propriété d'un résultat de mesure d'être **relié à des références** nationales ou internationales grâce à une chaîne ininterrompue de comparaisons, chacune contribuant à l'incertitude de mesure.

Analyse multivariée : Une méthode statistique utilisée pour analyser des données comportant **plusieurs variables**. Elle est couramment utilisée en chimométrie pour modéliser des systèmes complexes.

Modèle de prédiction : Un modèle mathématique utilisé pour **prédire** une propriété d'intérêt (par exemple, la concentration d'un analyte) à partir de données expérimentales. Les modèles de régression linéaire multiple et les réseaux de neurones sont des exemples courants.

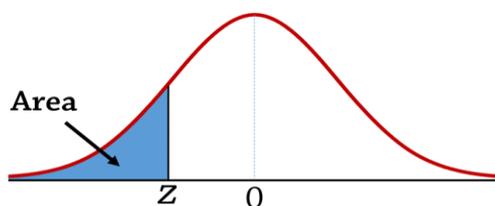
Intervalle de confiance : Une plage de valeurs qui contient la **vraie valeur** d'un paramètre avec un certain niveau de confiance (par exemple, 95 %). Il est utilisé pour exprimer l'incertitude d'une mesure.

Bruit de fond : Le signal mesuré en l'**absence d'analyte**, dû à des interférences, des impuretés ou des limitations instrumentales. Il est utilisé pour déterminer les limites de détection et de quantification.

Étalonnage : Le processus consistant à établir une relation entre la **réponse instrumentale** et la concentration de l'analyte à l'aide d'étalons de concentration connue.

Annexes 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

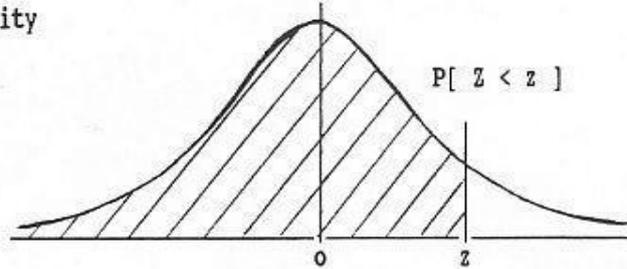
Tableau A.1 : la fonction de distribution Z (suite).

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

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

probabilité	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	98%	99%
1	0,1584	0,3249	0,5095	0,7265	1,0000	1,3764	1,9626	3,0777	6,3137	12,7060	31,8210	63,6560
2	0,1421	0,2887	0,4447	0,6172	0,8165	1,0607	1,3862	1,8856	2,9200	4,3027	6,9645	9,9250
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
4	0,1338	0,2707	0,4142	0,5686	0,7407	0,9410	1,1896	1,5332	2,1318	2,7765	3,7469	4,6041
5	0,1322	0,2672	0,4082	0,5594	0,7267	0,9195	1,1558	1,4759	2,0150	2,5706	3,3649	4,0321
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
7	0,1303	0,2632	0,4015	0,5491	0,7111	0,8960	1,1192	1,4149	1,8946	2,3646	2,9979	3,4995
8	0,1297	0,2619	0,3995	0,5459	0,7064	0,8889	1,1081	1,3968	1,8595	2,3060	2,8965	3,3554
9	0,1293	0,2610	0,3979	0,5435	0,7027	0,8834	1,0997	1,3830	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498
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
11	0,1286	0,2596	0,3956	0,5399	0,6974	0,8755	1,0877	1,3634	1,7959	2,2010	2,7181	3,1058
12	0,1283	0,2590	0,3947	0,5386	0,6955	0,8726	1,0832	1,3562	1,7823	2,1788	2,6810	3,0545
13	0,1281	0,2586	0,3940	0,5375	0,6938	0,8702	1,0795	1,3502	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123
14	0,1280	0,2582	0,3933	0,5366	0,6924	0,8681	1,0763	1,3450	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768
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
16	0,1277	0,2576	0,3923	0,5350	0,6901	0,8647	1,0711	1,3368	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208
17	0,1276	0,2573	0,3919	0,5344	0,6892	0,8633	1,0690	1,3334	1,7396	2,1098	2,5669	2,8982
18	0,1274	0,2571	0,3915	0,5338	0,6884	0,8620	1,0672	1,3304	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784
19	0,1274	0,2569	0,3912	0,5333	0,6876	0,8610	1,0655	1,3277	1,7291	2,0930	2,5395	2,8609
20	0,1273	0,2567	0,3909	0,5329	0,6870	0,8600	1,0640	1,3253	1,7247	2,0860	2,5280	2,8453
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
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
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
24	0,1270	0,2562	0,3900	0,5314	0,6848	0,8569	1,0593	1,3178	1,7109	2,0639	2,4922	2,7970
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
26	0,1269	0,2560	0,3896	0,5309	0,6840	0,8557	1,0575	1,3150	1,7056	2,0555	2,4786	2,7787
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
28	0,1268	0,2558	0,3893	0,5304	0,6834	0,8546	1,0560	1,3125	1,7011	2,0484	2,4671	2,7633
29	0,1268	0,2557	0,3892	0,5302	0,6830	0,8542	1,0553	1,3114	1,6991	2,0452	2,4620	2,7564
30	0,1267	0,2556	0,3890	0,5300	0,6828	0,8538	1,0547	1,3104	1,6973	2,0423	2,4573	2,7500
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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