2$^{ème}$ année BTS Bioanalyses et Contrôles

# Annexes Statistiques pour SAA

L. GODIN
http://ligodin.free.fr

godin.lionel@orange.fr

# TP n°1 : DOSAGE DU PLOMB ET DU CUIVRE DANS L'EAU PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

# ANNEXES STATISTIQUES

## I - Tests d’élimination des valeurs aberrantes (Test de Dixon)

On appelle valeur aberrante une valeur qui s’écarte de la valeur du modèle théorique donc ici de la normalité.

### Test des écarts maximaux avec la moyenne

***Conditions d'utilisation :***

- avoir une série de mesures classées par valeur croissante et supposées extraites d'une population normale de paramètre μ (moyenne) et σ (écart type)
- soupçonner une valeur d'être aberrante

***Conditions de non-utilisation :***

- population non normale
- plusieurs valeurs extrêmes sont suspectées

***Pratique du test dans le cas où la moyenne et l'écart-type seraient estimés à partir de la seule série des n mesures.***

On teste l'hypothèse d'appartenance de $x_n$ suspectée comme valeur aberrante, à la même population normale que les n - 1 autres valeurs.

- calculer la moyenne estimée $x_{moy} = \frac{\sum x_i}{n}$ ( moyenne arithmétique des x valeurs (y compris la valeur aberrante)

- calculer $Q^2 = \sum (x_i - x_{moy})^2$

Remarque : peut-être calculé grâce à la fonction **somme.carres.ecarts** sous Excel.

- former le rapport $b_{min} = \frac{x_{moy} - x_{n\,min}}{Q}$ et $b_{max} = \frac{x_{n\,max} - x_{moy}}{Q}$
- comparer la valeur obtenue à celle du tableau et si la valeur obtenue est supérieure à celle du tableau, $x_n$ peut être considérée comme valeur aberrante avec au plus α chances sur 100 de se tromper en l'affirmant.

| **nombre de détermination n** | **3** | **4** | **5** | **6** | **7** | **8** | **9** | **10** | **12** | **15** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| b pour α = 0,05 | 0,815 | 0,844 | 0,836 | 0,815 | 0,791 | 0,768 | 0,746 | 0,725 | 0,689 | 0,644 |

# II - Caractérisation d'une série de n mesures

## 1) Estimation de l'écart-type estimé ou expérimental

### Détermination de l'écart-type estimé pour n ≥10 : méthode classique.

***Condition d'utilisation :***

- avoir une série de n mesures supposées extraites d'une population normale de paramètres $\mu$ (moyenne) et $\sigma$ (écart type) avec $n \geq 10$

***Conditions de non - utilisation :***

- population non normale
- avoir une valeur aberrante

***Estimation de l'écart type estimé :***

- calculer l'écart type estimé par application de la formule :

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

***NB : Quoique la méthode classique puisse s'appliquer pour n < 10, elle donne un écart-type souvent sous-estimé, il est donc préférable d'utiliser si n < 10, la méthode de l'étendue.***

## 2) Intervalle de confiance bilatéral de la moyenne

### Intervalle de confiance bilatéral de la moyenne lorsque l'écart-type est connu par la table de la fonction de répartition de la loi normale réduite de Pearson

***Conditions d'utilisation :***

- l'écart-type $\sigma$ caractérisant la dispersion est connu
- l'effectif de l'échantillon est :

  - n quelconque si la population est normale
  - $n > 5$ si la population est quelconque

*Estimation de l'intervalle de confiance bilatéral :*

- connaître l'écart type ou l'écart type estimé s
- estimer la moyenne $x_{moy}$ (moyenne arithmétique de n nouvelles mesures)

- utiliser la valeur de la variable normale réduite u pour un **risque α bilatéral** donné par lequel il convient de multiplier s/√n pour obtenir l'intervalle de confiance $\pm\frac{u_{bi,\alpha}s}{\sqrt{n}}$ qui a 100 (1-α) chances sur 100 ou une **probabilité P** donnée de contenir la valeur vraie μ dont $x_{moy}$ est une estimation et n le nombre de nouvelles mesures

$$\boxed{u_{bi,5\%}=u_{0,950}=1{,}960 \quad u_{bi,1\%}=u_{0,990}=2{,}575}$$

Présentation :

$$\boxed{Prob(x_{moy}-\frac{us}{\sqrt{n}}<m<x_{moy}+\frac{us}{\sqrt{n}})=0{,}95} \textbf{ ou } Prob(x_{moy}-\frac{us}{\sqrt{n}}<m<x_{moy}+\frac{us}{\sqrt{n}})=0{,}99$$

**La probabilité pour que le résultat soit entre** $x-\frac{us}{\sqrt{n}}$ **et** $x+\frac{us}{\sqrt{n}}$ **est de 95% ou de 99 %**

**le risque pour que le résultat ne soit pas entre** $x-\frac{us}{\sqrt{n}}$ **et** $x+\frac{us}{\sqrt{n}}$ **est de 5% ou de 1 %**

NB : Cette technique est utilisable même pour n = 1 c'est-à-dire une seule mesure dans des conditions de répétabilité déjà déterminée.

# III - Tests de comparaison d'une moyenne avec une valeur de référence

## Test de comparaison d'une moyenne avec une valeur donnée de référence lorsque l'écart type estimé est connu (table unilatérale de la variable réduite de la loi normale u de Pearson)

***Conditions d'utilisation :***

- l'écart type σ caractérisant la dispersion est connu
- l'effectif de l'échantillon est :

    - n quelconque si la population est normale
    - n > 5 si la population est quelconque

***Pratique du test :***

- connaître l'écart type estimé de la population
- estimer la moyenne $x_{moy}$ de n nouvelles mesures
- soit $x_{ref}$ la valeur de comparaison

*Attention ce test défini la "zone "dans laquelle la valeur mesurée peut se trouver pour ne pas être significativement différente de la valeur de référence ou Valeur Conventionnement Vraie (VCV)*

- lire le coefficient pour un **risque α unilatéral** donné ou une **probabilité P** donnée $u_{uni,\alpha}$ par lequel il convient de multiplier $\frac{s}{\sqrt{n}}$ :

$$\boxed{\begin{array}{l} u_{uni,5\%} = u_{0,950} = 1{,}645 \\ u_{uni,1\%} = u_{0,990} = 2{,}33 \end{array}}$$

**- si $x_{moy} < x_{ref}$** et $x_{moy} \rangle x_{ref} - u_{(uni,\alpha)} \frac{s}{\sqrt{n}}$

*on peut affirmer, avec au plus α chances sur 100 de se tromper que $x_{moy}$ n'est pas significativement différent de $x_{ref}$.*

**- si $x_{moy} < x_{ref}$** et $x_{moy} \langle x_{ref} - u_{(uni,\alpha)} \frac{s}{\sqrt{n}}$

*on peut affirmer, avec au plus α chances sur 100 de se tromper que $x_{moy}$ est significativement différent de $x_{réf}$. et ici $x_{moy}$ est significativement inférieur à $x_{ref}$.*

**- si $x_{moy} > x_{ref}$** et $x_{moy} \langle x_{ref} + u_{(uni,\alpha)} \frac{s}{\sqrt{n}}$

*on peut affirmer, avec au plus α chances sur 100 de se tromper que $x_{moy}$ n'est pas significativement différent de $x_{ref}$.*

**- si $x_{moy} > x_{ref}$** et $x_{moy} \rangle x_{ref} + u_{(uni,\alpha)} \frac{s}{\sqrt{n}}$

*on peut affirmer, avec au plus α chances sur 100 de se tromper que $x_{moy}$ est significativement différent de $x_{ref}$ et ici $x_{moy}$ est significativement supérieur à $x_{ref}$.*

NB : Cette technique est utilisable même pour n = 1 c'est à dire une seule mesure dans des conditions de répétabilité déjà déterminée.

**RÉPÉTABILITÉ** : $\mathbf{CV\% = \frac{s}{x_{moy}} \times 100 < 5\ \%}$