



Analyse quantitative

CHRISTOPHE ROUSSEL
[Année 2024-2025]

Approche statistique

I Introduction

L'analyse quantitative requiert le traitement des données analytiques par une approche statistique. La statistique est la science qui a pour objet de recueillir un ensemble de données numériques relatives à tel ou tel phénomène aléatoire et d'exploiter cette information pour établir toutes les relations de causalité par l'analyse pour son interprétation.

Un **phénomène aléatoire** est un phénomène comportant des variables aléatoires, c'est à dire des variables liées au hasard et dont les valeurs ne peuvent, en conséquence, être connues d'avance comme par exemple le nombre de points marqués par un dé lorsqu'on le lance.

Dans le concept de la statistique, on distingue :

La statistique descriptive, ou statistique de constatation, qui concerne les tableaux de données, tableaux relatifs à des inventaires, les graphiques, des recensements...

La méthode statistique qui concerne l'ensemble des procédés et méthodes utilisées pour l'analyse et l'interprétation des données.

I.1 Domaine d'application

Le domaine d'utilisation de la statistique est tellement étendu qu'il ne nous est impossible de citer toutes ses applications. Nous ne donnerons ici seulement que quelques exemples tels que : les domaines de recherche biologique, médicale, spatiale ; le contrôle de fabrication dans l'industrie ; les sondages d'opinion, enquêtes de marché, assurances ; la recherche opérationnelle ; les études de conjoncture, économiques...

Dans tous les cas de figure, on doit définir un ensemble, ou référentiel statistique, composé d'éléments ou unités statistiques est appelé "population" ou "univers".

I.2 Caractères qualitatifs et quantitatifs, continus et discrets

I.2.1 Les caractères qualitatifs et quantitatifs

Les caractères **quantitatifs** sont ceux auxquels on peut attribuer une valeur numérique. En revanche, les caractères **qualitatifs** sont ceux auxquels on ne peut seulement associer qu'une valeur arbitraire, une indexation. Par exemple une **taille** est un caractère **quantitatif** alors qu'une **couleur** est un caractère **qualitatif**.

Un ensemble ordonné de valeurs de caractère **quantitatif** constitue une suite ou **série statistique**. Un ensemble ordonné conventionnellement (indexation) de caractère **qualitatif** constitue une **nomenclature**.

Dans le cadre de la convention fixée pour l'indexation (règle normalisée ou prescription légale), la nomenclature est parfois désignée sous le nom de code comme par exemple le code des départements applicables à l'immatriculation des automobiles françaises.

I.2.2 Les caractères continus et discrets

Un caractère **continu** est un caractère qui peut prendre n'importe quelle valeur numérique comme par exemple une masse, une surface, un prix...

Un caractère discret (ou discontinu) est un caractère qui ne peut prendre que certaines valeurs (en général, des nombres entiers) comme par exemple le nombre de personnes constituant une famille.

Dans le cas d'un caractère discret, l'interpolation est dénuée de sens. Très souvent on se sert de la représentation graphique pour illustrer les résultats. Les histogrammes et les distributions s'avèrent être des outils performants, clairs dans l'énonciation et compréhensifs vis-à-vis du lecteur. Les perfectionnements considérables des outils informatiques ont contribué à étendre les possibilités de la statistique. De nos jours, avec les nombreux logiciels à disposition, la représentation graphique des résultats ne pose plus guère de problèmes et l'avantage est évident; l'appréciation instantanée de la qualité du travail en tirant les conclusions qui s'imposent. Par exemple, une courbe symétrique provoque auprès de l'expérimentateur une satisfaction personnelle non cachée; qu'elle soit justifiée, reste encore à prouver. Les distributions à plusieurs sommets sont à considérer avec tout le respect que cela demande, il faut méditer sur le résultat et s'intéresser à d'éventuelles anomalies qui font surface.

II Les sources d'erreur et leurs quantifications

II.1 Introduction

Les sources d'erreur qui entachent la précision d'un résultat analytique sont de trois sortes :

$$\text{Qualité d'analyse} \propto \begin{cases} \text{justesse (erreurs systématiques)} \\ \text{précision (erreurs aléatoire)} \\ \text{sensibilité de la méthode analytique} \end{cases}$$

Nous allons à présent, à travers des exemples, s'intéresser à ces différentes sources d'erreur ainsi qu'à leur quantification afin d'analyser aux mieux un résultat analytique. Chaque fois que l'on fait une mesure, on exprime par une valeur numérique x_i l'estimation d'une grandeur, dont la valeur réelle, souvent inconnue, est x_0 . La détermination est d'autant plus juste que la différence $x_i - x_0$ est petite. Dans la plupart des cas, on effectue plusieurs mesures et l'on définit une moyenne. Si la moyenne la grandeur x est calculée à partir de N valeurs de x tel que $N \leq 20$ alors elle sera notée : \bar{x} . Si par contre cette moyenne est calculée à partir de N valeurs de x tel que $N > 20$, alors elle sera notée : μ_x . Quel que soit la valeur de N , on associe à la moyenne un écart-type qui se notera s_x pour $N \leq 20$ et σ_x pour $N > 20$. Les calculs des moyennes et écart-types seront présentés au paragraphe III "les grandeurs statistiques". Dès lors, la valeur vraie est donc encadrée de la manière suivante :

$$\bar{x} - s_x \leq x_0 \leq \bar{x} + s_x \quad (N \leq 20) \quad \text{ou} \quad \mu_x - \sigma_x \leq x_0 \leq \mu_x + \sigma_x \quad (N > 20)$$

La qualité d'analyse est d'autant meilleure que l'intervalle autour de x_0 est petit. Les différentes erreurs qui entachent la qualité d'analyse sont décrites ci-après.

II.2 Justesse : erreur systématique

La justesse ou encore erreur systématique en français est décrite par les termes "accuracy" en anglais et "systematische fehler" en allemand. Les erreurs systématiques sont caractérisées par un écart à la valeur vraie x_0 soit positif, soit négatif, elles agissent toujours dans le même sens et affectent l'exactitude de la méthode. Cet écart à la valeur vrai peut être qualifié par rapport à une valeur précise d'un groupe de données ou par rapport à la moyenne du groupe

de données. On peut donner comme exemple le mauvais calibrage d'une burette, un décalage de longueurs d'ondes d'un spectrophotomètre, un mauvais tarage de balance etc... Elles peuvent être corrigées lors de la détermination du facteur de décalibrage. Si on peut quantifier cette erreur, par exemple au moyen d'une détermination à partir d'un étalon, le résultat doit être corrigé. Parfois, un facteur correctif est indiqué dans les méthodes d'analyse.

II.2.1 Ecart d'une valeur précise d'un groupe de donnée par rapport à la valeur vraie

Si on mesure une valeur x_i pour l'échantillon i dont la valeur réelle est x_0 on peut alors donner l'erreur systématique absolue Δx_i ou relative $E_r x_i$ (%) sur la mesure de l'échantillon i :

$$\Delta x_i(x_0) = x_i - x_0 \quad \text{et} \quad E_r x_i(x_0) = \frac{|\Delta x_i(x_0)|}{x_0} \times 100$$

II.2.2 Ecart d'une moyenne d'un groupe de données par rapport à la valeur vraie

Dans le cas où la valeur trouvée pour la mesure de l'échantillon i est une moyenne déterminée à partir de N analyses : \bar{x} ($N \leq 20$) ou μ_x ($N > 20$) on pourra la comparer avec la valeur vraie x_0 :

$$\Delta \bar{x}(x_0) = \bar{x} - x_0 \quad \text{ou} \quad \Delta \mu_x(x_0) = \mu_x - x_0$$

$$E_r \bar{x}(x_0) = \frac{|\Delta \bar{x}(x_0)|}{x_0} \times 100 \quad \text{ou} \quad E_r \mu_x(x_0) = \frac{|\Delta \mu_x(x_0)|}{x_0} \times 100$$

II.2.3 Ecart d'une valeur précise d'un groupe de donnée par rapport à moyenne du groupe de données

Dans bien des cas en chimie analytique, on ne connaît pas la valeur vraie x_0 d'une mesure. Dans ce cas il faut approximer la valeur vraie x_0 par la moyenne des valeurs obtenues sur l'échantillon i mesuré N fois (\bar{x} ($N \leq 20$) ou μ_x ($N > 20$)). Dès lors, on ne peut que comparer une mesure x_i par rapport à la moyenne \bar{x} :

$$\Delta x_i(\bar{x}) = x_i - \bar{x} \quad \text{ou} \quad \Delta x_i(\mu_x) = x_i - \mu_x$$

$$E_r x_i(\bar{x}) = \frac{|\Delta x_i(\bar{x})|}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{ou} \quad E_r x_i(\mu_x) = \frac{|\Delta x_i(\mu_x)|}{\mu_x} \times 100$$

On peut calculer une erreur expérimentale moyenne \bar{d} sur N analyses comme :

$$\bar{d}_x = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} |x_i - \bar{x}|}{N} \quad \text{ou} \quad \bar{d}_x = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} |x_i - \mu_x|}{N}$$

Ici, on mesure en fait la dispersion de toutes les mesures par rapport à la moyenne des mesures. On visualise alors une erreur autour de la moyenne \bar{x} ou μ_x qui caractérise la précision de la mesure. Cette approche simpliste doit être traitée d'un point de vue statistique, par le calcul de l'écart-type.

II.3 Précision : erreur aléatoire

La précision ou encore erreur aléatoire en français est décrite par les termes "precision ou standard deviation" en anglais et "zufallsfehler" en allemand. La non reproductibilité des résultats est souvent due à un grand nombre de petites sources d'erreur qui peuvent jouer dans les deux sens, positif et négatif (erreurs aléatoires). Elles trouvent leur nature à la fois dans la méthode analytique et dans l'appareil de mesure lui-même. Elles affectent la précision de la mesure. On peut alors utiliser les résultats des mesures pour fixer la limite de confiance au moyen des méthodes statistiques.

II.3.1 Définitions

L'erreur aléatoire ou fortuite se produit tantôt du côté positif, tantôt du côté négatif par rapport à la valeur moyenne. Pour un grand nombre de mesures, la somme algébrique de ses valeurs successives est nulle. Les erreurs aléatoires obéissent à la **loi de Laplace-Gauss (loi normale)**. Toute erreur est de par nature fonction de la méthode d'analyse choisie, des conditions de travail, de l'habileté de l'expérimentateur, de l'homogénéité du produit à analyser. La densité de probabilité $f(x)$ de la loi normale est :

$$f(x) = \frac{A}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \mu_x}{\sigma_x} \right)^2} \quad \text{où } A \text{ est une constante de pondération}$$

Dont la représentation graphique est la suivante :

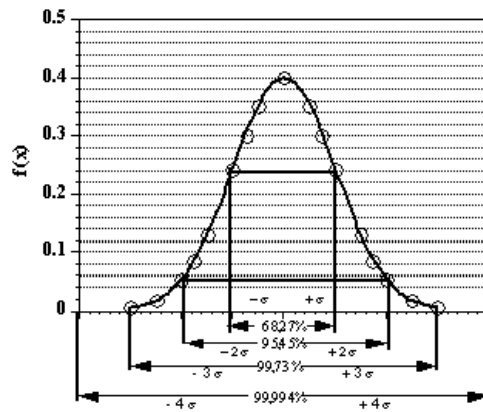


Figure 1. densité de probabilité de la loi normale

II.3.2 Exemple 1 :

On a distribué un échantillon à analyser dans 12 laboratoires. Voici les valeurs fournies par les 12 laboratoires concernant le pourcentage d'aluminium déterminé :

A : 0,016 ; 0,015 ; 0,017 ; 0,016 ; 0,019
B : 0,017 ; 0,016 ; 0,016 ; 0,015 ; 0,018
C : 0,015 ; 0,014 ; 0,014 ; 0,014 ; 0,015
D : 0,011 ; 0,007 ; 0,008 ; 0,010 ; 0,009
E : 0,011 ; 0,011 ; 0,013 ; 0,012 ; 0,012
F : 0,012 ; 0,014 ; 0,013 ; 0,013 ; 0,015
G : 0,011 ; 0,009 ; 0,012 ; 0,010 ; 0,012
H : 0,011 ; 0,011 ; 0,012 ; 0,014 ; 0,013
I : 0,012 ; 0,014 ; 0,015 ; 0,015 ; 0,014
J : 0,015 ; 0,018 ; 0,016 ; 0,017 ; 0,016
K : 0,015 ; 0,014 ; 0,013 ; 0,014 ; 0,014
L : 0,012 ; 0,014 ; 0,012 ; 0,013 ; 0,012

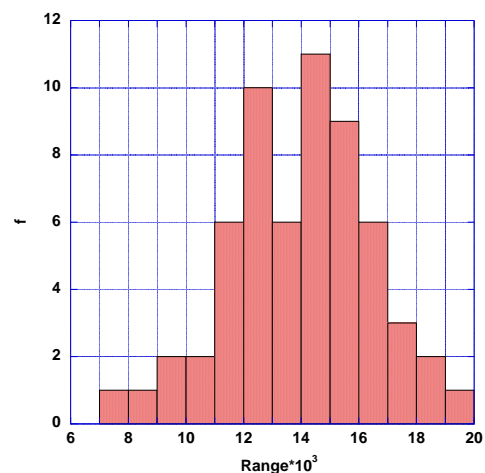


Figure 2. Histogramme d'analyse d'aluminium

L'ensemble de ces valeurs permettent de tracer un histogramme représentant le nombre d'évènements, la fréquence f en fonction des valeurs trouvées. L'enveloppe de cet

histogramme donne l'image d'une distribution, dont l'approximation est une courbe de Gauss.

Le tableau ci-dessous retrace les différentes déterminations :

$1000 \times \% \text{ Al}$	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
fréquence	1	1	2	2	6	10	6	11	9	6	3	2	1

A l'aide de ces résultats, on a fait une régression gaussienne en fonction de la concentration C ($1000 \times \% \text{ Al}$) :

$$f(C) = \frac{A}{\sigma_C \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{C - \mu_C}{\sigma_C} \right)^2} \quad \text{soit} \quad f(C) = a \times e^{-b(C - \mu_C)^2}$$

$$f(C) = 9,72 \times e^{-0,0825(C - 13,611)^2}$$

$$a = 9,72 \pm 0,87$$

$$b = 0,0825 \pm 0,017$$

$$\mu_C = 13,611 \pm 0,256$$

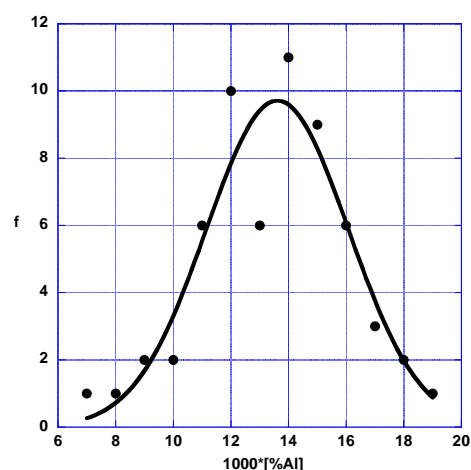
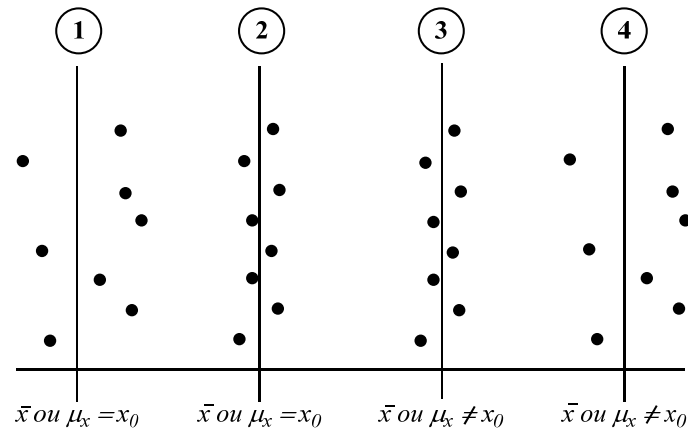


Figure 3. régression gaussienne

II.4 Résumé

Voici un schéma synoptique qui illustre ces concepts :



Cas n°1 : juste et peu précis

Cas n°2 : juste et précis

Cas n°3 : pas juste et précis

Cas n°4 : pas juste et peu précis

Dans ces cas de figure, le meilleur résultat est **2** et le moins bon est **4**.

III Les grandeurs statistiques

Dans cette partie, nous allons décrire les grandeurs statistiques en termes de calcul : les différentes moyennes, l'écart-type, l'erreur sur la moyenne, l'incertitude sur la moyenne, ainsi que la sensibilité.

III.1 Moyenne arithmétique

III.1.1 Définitions

La moyenne arithmétique est la plus couramment utilisée. Pour le calcul de la moyenne, il est inutile de dresser la série dans un ordre croissant ou décroissant, les termes sont additionnés dans un ordre quelconque. Deux propriétés caractérisent la moyenne : (i) la somme algébrique

des écarts de chaque valeur de la série par rapport à la moyenne est nulle ; (ii) la moyenne arithmétique est la grandeur pour laquelle la somme des carrés des écarts par rapport à la moyenne est minimum.

III.1.2 Calcul de la moyenne arithmétique

La moyenne arithmétique désignée par \bar{x} ($N \leq 20$) ou μ_x ($N > 20$) se calcule de la manière suivante :

$$\bar{x} \text{ ou } \mu_x = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} x_i}{N}$$

La moyenne arithmétique est une bonne approximation d'un ensemble d'une certaine population. C'est la valeur la plus rapprochée de la moyenne idéale, souvent inconnue. La moyenne reste une grandeur estimée dans la plupart des cas.

III.2 Ecart-type

III.2.1 Définitions

L'écart-type symbolisé par s ($N \leq 20$) ou σ ($N > 20$) désigne l'erreur aléatoire ou fortuite d'une série de mesures d'un même échantillon. En chimie analytique cette grandeur nous permet de nous faire une idée sur la méthode de travail utilisée. C'est donc s ($N \leq 20$) ou σ ($N > 20$) qui fait foi quand il faudra se prononcer sur la qualité de la méthode d'analyse utilisée. Plus s sera petit, meilleur sera la méthode choisie. Il va de soi, qu'en répétant les mesures sur le même échantillon, il faut s'attendre à des fluctuations quant à la répétitivité de s . Cela est principalement dû au jeu du hasard parfaitement assimilable à l'analyse quantitative. Ce n'est qu'en exerçant un nombre infini de mesures sur un échantillon que l'on pourra se rapprocher de la vraie valeur de s qui devient alors σ car $N \gg 20$. Comme dans la pratique, on ne peut pas se permettre d'analyser chaque échantillon une vingtaine de fois, nous devons nous contenter d'un nombre restreint de manipulations. Toute notre information est basée sur un échantillonnage relativement petit. La question qui se pose alors est la suivante : est-il possible de se prononcer fermement sur la qualité de la mesure et sur ses erreurs?

La réponse est affirmative et l'on peut se prononcer avec une certaine aisance sur le résultat même avec un nombre limité de mesures et d'échantillons. Dès lors, on doit introduire la notion de niveau de confiance et de degré d'incertitude. La valeur déterminée sera alors comprise entre une valeur d'incertitude inférieure et supérieure. Ce degré d'incertitude est de lui-même fonction du nombre de degrés de liberté du système. Pour ce faire, on utilise les tables de distribution des lois de Student, test-F..., selon le cas.

III.2.2 Ecart-type d'un échantillon et d'une population

Les points mesurés sont groupés autour d'une valeur moyenne définie par la loi de gauss. Pour calculer l'écart-type s ($N \leq 20$) ou σ ($N > 20$) on utilise :

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad \text{et} \quad \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (x_i - \mu_x)^2}{N}}$$

Avec $N-1$: le nombre de degré de liberté du système pour ($N \leq 20$)

III.2.3 Ecart-type relatif, variance et coefficient de variation

Le carré de l'écart type s^2 ou σ^2 s'appelle la **variance**. On peut aussi à partir de ces grandeurs définir un écart-type relatif ("relative standard deviation" en anglais) s_r ($N \leq 20$) ou σ_r ($N > 20$) et le coefficient de variation CV :

$$s_{rx} = \frac{s_x}{\bar{x}} \quad \text{ou} \quad \sigma_{rx} = \frac{\sigma_x}{\mu_x} \quad \text{et} \quad CV_x = \frac{s_x}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{ou} \quad CV_x = \frac{\sigma_x}{\mu_x} \times 100$$

Attention, ces grandeurs ainsi définies sont adimensionnelles, ce qui n'est pas le cas de l'écart-type.

III.3 Groupement de données

Lorsque les analyses sont longues, on peut rarement faire plus de 20 mesures sur un échantillon, ce qui est coûteux en temps. Dans ce cas, les données de chaque échantillon semblable, analysé avec un nombre minimum de mesures, peuvent être groupées de manière à

obtenir une estimation de s qui soit meilleure que celle de chaque échantillon pris individuellement. Il faut bien sur admettre que les erreurs aléatoire sur chaque échantillon sont les mêmes. On définit alors une moyenne et un écart-type groupés.

III.3.1 moyenne groupée

La moyenne groupée revient à calculer la moyenne des moyennes de chaque échantillon. Considérons à présent que notre échantillon de départ est subdivisé en échantillon 1, 2 et 3. Pour chaque échantillon, on aura procédé à plusieurs essais dont les moyennes sont $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3$. La moyenne groupée $\bar{x}_{groupé}$ sera alors :

$$\bar{x}_{groupé} = \frac{\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \bar{x}_3}{3}$$

Pour avoir une idée de la dispersion des résultats, on pourra calculer un écart-type sur la moyenne groupée :

$$s_{\bar{x}_{groupé}} = \sqrt{\frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_{groupé})^2 + (\bar{x}_2 - \bar{x}_{groupé})^2 + (\bar{x}_3 - \bar{x}_{groupé})^2}{3 - 1}}$$

Cette valeur nous permettra de définir la qualité globale de l'analyse.

III.3.2 Ecart-type groupé

Si tous les essais réalisés sont comparables, on peut définir un écart-type groupé :

$$s_{groupé\ x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{j=N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{k=N_3} (x_k - \bar{x}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_t}} = \sqrt{\frac{(N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2 + (N_3 - 1)s_3^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_t}}$$

III.3.3 Exemple 2

Quatre étudiants ont fait le titrage de 10,00 mL d'une solution de NaOH (0,100 mol·L⁻¹) par HCl (0,100 mol·L⁻¹). Le calcul nous annonce une valeur de 10,00 mL de NaOH. Les étudiants ont obtenu les valeurs suivantes :

Étudiant	V _{HCl} (1)	V _{HCl} (2)	V _{HCl} (3)	V _{HCl} (4)	V _{HCl} (5)
1	10,08	10,11	10,09	10,10	10,12
2	9,88	10,14	10,02	9,80	10,21
3	10,19	9,79	9,69	10,05	9,78
4	10,04	9,98	10,02	9,97	10,04

Etudiant	x_i (mL)	\bar{x} (mL)	$(x_i - \bar{x})$ (mL)	$(x_i - \bar{x})^2$ (mL ²)
1	10,08	10,10	-0,02	0,0004
	10,11		0,01	0,0001
	10,09		-0,01	0,0001
	10,10		0,00	0,0000
	10,12		0,02	0,0004
<i>Sommes</i>	50,50		0	0,0010
2	9,88	10,01	-0,13	0,0169
	10,14		0,13	0,0169
	10,02		0,01	0,0001
	9,80		-0,21	0,0441
	10,21		0,20	0,0400
<i>Sommes</i>	50,05		0	0,1180
3	10,19	9,90	0,29	0,0841
	9,79		-0,11	0,0121
	9,69		-0,21	0,0441
	10,05		0,15	0,0225
	9,78		-0,12	0,0144
<i>Sommes</i>	49,50		0	0,1772
4	10,04	10,01	0,03	0,0009
	9,98		-0,03	0,0009
	10,02		0,01	0,0001
	9,97		-0,04	0,0016
	10,04		0,03	0,0009
<i>Sommes</i>			0	0,0044

Pour l'étudiant 1 le détail des calculs est le suivant :

$$\text{Moyenne : } \overline{V_{HCl}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=5} V_{HCl}}{5} = \frac{5,50}{5} = 10,10 \text{ mL}$$

$$\text{Écart type : } S_{V_{HCl}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=5} (V_{i(HCl)} - \overline{V_{HCl}})^2}{5-1}} = \sqrt{\frac{0,0010}{4}} = 0,0158 \text{ mL}$$

Pour cet étudiant, il conviendra d'écrire le résultat comme étant : $\overline{V_{HCl}} = 10,10 \pm 0,016 \text{ mL}$.

Attention, ici nous n'avons pris en compte que la variation du volume lu sur la burette, il s'agit de l'erreur de mesure. Pour être totalement rigoureux, l'écart-type global doit prendre en compte aussi toutes les autres erreurs issues de la dilution de l'échantillon (pipette, ballon jaugé, précision de la burette) ainsi que l'erreur sur la solution de titrant. Dans ce cas, on effectue une étude de propagation d'erreur que l'on étudiera en détail plus loin. En effectuant ce même genre de calcul pour chaque étudiant, il vient :

Étudiant	$\overline{V_{HCl}}$ (mL)	$s_{V_{HCl}}$ (mL)	$E_r \overline{V_{HCl}} (V_{0(HCl)})$ (%)	Conclusion
1	10,10	0,016	1	Peu juste et très précis
2	10,01	0,172	0,1	Très juste et peu précis
3	9,90	0,210	1	Peu juste et très peu précis
4	10,01	0,033	0,1	Très juste et précis

Si on décide de ne pas distinguer chaque étudiant, en admettant que l'opérateur est unique, alors on peut calculer un $s_{groupé}$:

$$s_{groupé \ V_{HCl}} = \sqrt{\frac{0,0010 + 0,1180 + 0,1772 + 0,0044}{5 + 5 + 5 + 5 - 4}} = 0,1371 \text{ mL}$$

En fait, tout ce qui se passe comme si on avait fait un seul échantillon mesuré 16 fois.

III.3.4 Résultat analytique

Dans tous les cas de figure, un résultat analytique doit être exprimé par une moyenne et un écart-type. Les erreurs systématiques, qui n'agissent que sur la moyenne des résultats, ne doit pas apparaître. On doit présenter la moyenne corrigée. La moyenne n'est corrigée que dans le

cas où on a réussi à déterminer précisément les erreurs systématiques par recalibration de l'appareil de mesure par exemple. On aura donc pour un échantillon :

$$\bar{x} \pm s_x \quad \text{ou} \quad \overline{x_{\text{groupé}}} \pm s_{\text{groupé } x}$$

III.4 Sensibilité

La précision d'une mesure peut être limitée par la sensibilité de la méthode analytique choisie. Elle peut être exprimée en écart-type, écart-type relatif ou coefficient de variation (le pouvoir de résolution). La sensibilité d'une méthode analytique est définie à la fois par la sensibilité de l'appareillage de mesure et par sa réponse à un analyte donné. Par exemple, en gravimétrie, on obtiendra une pesée moyenne de 500 mg \pm 2 mg avec une balance qui n'est sensible qu'à 1 mg, la masse ne pourra donc être connue qu'à 1 mg près au maximum. En sus de la sensibilité de l'appareillage vient se greffer la limite de détection et la limite de quantification de l'analyte en question. Ces deux grandeurs sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage de l'analyte étudié obtenue sur l'appareil analytique en question. Dès lors, la sensibilité pourra être définie pour un couple appareil analytique-analyte donné. La détermination de ces deux grandeurs sera abordée dans le chapitre relatif à l'étalonnage des appareils analytiques.

Statistique analytique quantitative

I L'erreur systématique des résultats calculés

I.1 Introduction

En chimie analytique, il faut souvent estimer l'erreur systématique d'un résultat qui a été calculé à partir de plusieurs données expérimentales, ayant chacune une erreur systématique connue. Dans bien des cas, si l'appareil de mesure a bien été calibré et qu'il n'y a pas eu d'erreurs systématiques dans la préparation du calibrant et/ou des échantillons à analyser, cette opération n'a pas lieu d'être. Dans le cas contraire, l'erreur systématique du résultat final dépend des opérations mathématiques réalisées entre les différentes données expérimentales. Il est alors nécessaire d'effectuer un calcul combinant toutes les erreurs systématiques identifiées afin de corriger le résultat analytique final.

I.2 Expression de l'erreur systématique globale

Opération	Exemple	Ecart-type du résultat final
Addition Soustraction	$y = a + b - c$	$\Delta y = \Delta a + \Delta b + \Delta c$
Combinaison linéaire	$y = k_a a + k_b b - k_c c$	$\Delta y = k_a \Delta a + k_b \Delta b + k_c \Delta c$
Multiplication Division	$y = \frac{(a \times b)}{c}$	$\frac{\Delta y}{y} = \left(\frac{\Delta a}{a} \right) + \left(\frac{\Delta b}{b} \right) + \left(\frac{\Delta c}{c} \right)$
Fonction	$y = f(x)$ $G = f(x, y, z)$	$\Delta y = \Delta x \left \frac{dy}{dx} \right $ $\Delta G = \Delta x \left \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right + \Delta y \left \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \right + \Delta z \left \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} \right $

Dans ce tableau, k_a , k_b et k_c sont des constantes. a , b , c , x , y et z représentent des valeurs ou des moyennes ($a = a_i$ ou $a = \bar{a}$). Les erreurs peuvent être des erreurs sur des valeurs par rapport à une valeur vraie ou à la moyenne voir des erreurs sur la moyenne par rapport à la

valeur vraie $\left(\Delta a_i(a_0) \text{ ou } \Delta a_i(\bar{a}) \text{ ou } \Delta \bar{a}(a_0)\right)$. Dans le cas où l'on a $\frac{\Delta y}{y} = \text{valeur}$, pour obtenir Δy , il faut multiplier cette valeur par y .

II l'écart-type des résultats calculés

II.1 Introduction

En chimie analytique, il faut souvent estimer l'écart-type d'un résultat qui a été calculé à partir de plusieurs données expérimentales, ayant chacune un écart-type connu. L'écart-type du résultat final dépend des opérations mathématiques réalisées entre les différentes données expérimentales.

II.2 Expression de l'écart-type globale

Le tableau suivant retrace les différentes propagations d'erreurs aléatoires dans les opérations algébriques :

Opération	Exemple	Ecart-type du résultat final
Addition Soustraction	$\bar{y} = \bar{a} + \bar{b} - \bar{c}$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$
Combinaison linéaire	$\bar{y} = k_a \bar{a} + k_b \bar{b} - k_c \bar{c}$	$s_y = \sqrt{(k_a s_a)^2 + (k_b s_b)^2 + (k_c s_c)^2}$
Multiplication Division	$\frac{\bar{y}}{\bar{y}} = \frac{(\bar{a} \times \bar{b})}{\bar{c}}$	$\frac{s_y}{\bar{y}} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{\bar{a}}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{\bar{b}}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{\bar{c}}\right)^2}$
Fonction	$\bar{y} = f(\bar{x})$ $\bar{G} = f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$	$s_y = s_x \left \frac{d\bar{y}}{d\bar{x}} \right $ $s_G = \sqrt{\left(\frac{\partial f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}{\partial \bar{x}}\right)^2 \times s_x^2 + \left(\frac{\partial f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}{\partial \bar{y}}\right)^2 \times s_y^2 + \left(\frac{\partial f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}{\partial \bar{z}}\right)^2 \times s_z^2}$

Dans le cas où l'on a $\frac{s_y}{\bar{y}} = \text{valeur}$, pour obtenir s_y , il faut multiplier cette valeur par \bar{y} .

II.3 Exemples

II.3.1 Exemple 3

Un échantillon de 3,4842 g d'un mélange solide qui contient de l'acide benzoïque (C_6H_5COOH , $M = 122,123 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a été dissous et titré par une base en présence de phénolphthaléine. Au point d'équivalence on a ajouté 41,36 mL de NaOH ($0,2328 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Quel est la fraction massique de l'acide benzoïque dans le mélange solide ?

A l'équivalence, l'acide benzoïque étant un mono-acide on aura :

$$\overline{n_{C_6H_5COOH}} = \overline{n_{NaOH}} = \overline{C_{NaOH}} \times \overline{V_{NaOH}}$$

Or la masse de C_6H_5COOH est donnée par :

$$\overline{m_{C_6H_5COOH}} = \overline{n_{C_6H_5COOH}} \times \overline{M_{C_6H_5COOH}}$$

On aura donc que le pourcentage massique sera donné par :

$$\frac{\overline{m_{C_6H_5COOH}}}{\overline{m_{solide}}} \times 100 = \frac{\overline{C_{NaOH}} \times \overline{V_{NaOH}} \times \overline{M_{C_6H_5COOH}}}{\overline{m_{solide}}} \times 100 = 33,749 \%$$

On a mesuré les incertitudes suivantes :

Incertitude sur la lecture de la burette : $\pm 0,02 \text{ mL}$

Incertitude sur la masse : $\pm 0,0001 \text{ g}$

Incertitude sur la concentration de NaOH : $\pm 0,0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Incertitude sur la masse molaire : négligeable

Pour déterminer l'incertitude sur le pourcentage massique en acide benzoïque, il faut penser que l'on a fait deux lectures de burette et donc deux erreurs, une à la mise à zéro et une à la lecture du volume d'équivalence :

$$S_{V_{NaOH}} = \sqrt{(0,02)^2 + (0,02)^2} = 0,028 \text{ mL}$$

$$\frac{s_{\%}}{\%} = \sqrt{\left(\frac{S_{C_{NaOH}}}{C_{NaOH}}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_{NaOH}}}{V_{NaOH}}\right)^2 + \left(\frac{S_{m_{solide}}}{m_{solide}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,0001}{0,2328}\right)^2 + \left(\frac{0,028}{41,36}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{3,4842}\right)^2} = 8,02 \times 10^{-4}$$

On aura alors :

$$s_{\%} = 8,02 \times 10^{-4} \times \% = 0,0270$$

On aura donc un pourcentage d'acide benzoïque dans le mélange solide de $33,75\% \pm 0,03\%$

Dans les exemples que nous avons vus précédemment, l'incertitude du résultat ne dépendait que de l'incertitude liée à la préparation de l'échantillon à analyser et à la précision de la burette. C'est typiquement le cas d'un dosage par indicateur coloré où l'incertitude liée à la mesure elle-même n'est pas quantifiable. En effet, le virage d'un indicateur n'est pas une grandeur quantitative, mais une grandeur qualitative qui dépend de l'acuité visuelle de l'expérimentateur. Nous allons dès à présent nous intéresser au cas où l'on peut quantifier l'incertitude liée à la mesure d'une grandeur. Ceci n'est possible que lorsque l'on utilise un appareil de mesure (pH-mètre, voltmètre...), ce qui est le cas le plus répandu en chimie analytique. Dans cette optique, on doit définir une incertitude totale sur la mesure d'une grandeur comme le pH par exemple. L'incertitude totale doit prendre en compte l'incertitude sur la mesure de l'échantillon analysé et l'incertitude sur la préparation de cet échantillon. D'un point de vue écart-type on aura :

$$s_{pH} = \sqrt{(s_{pH_{mes}})^2 + (s_{pH_{prép}})^2}$$

Dans le cas où l'incertitude sur la mesure est plus grande (au moins 100 fois) que l'incertitude sur la préparation, alors cette dernière est négligeable et donc $s_{pH} \approx s_{pH_{mes}}$.

II.3.2 Exemple 4

Pour mesurer le pH d'une solution, on doit étalonner le pH-mètre. Après étalonnage, pour vérifier la calibration, on prépare 1000 mL d'une solution test à pH 2. Nous avons à disposition de l'acide chlorhydrique concentré à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0,0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A partir de cette solution d'acide concentré, il faut préparer une solution à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en diluant par 100, c'est-à-dire introduire 10 mL d'acide chlorhydrique dans la fiole jaugée et compléter jusqu'au

trait de jauge. La mesure du pH de notre solution test donne les valeurs suivantes : 1,90 ; 2,00 ; 2,20 ; 1,80 ; 2,10.

Calculer l'incertitude sur la mesure du pH.

On a :

Solution d'acide chlorhydrique : $\pm 0,0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Pipette de 10 mL : $\pm 0,02 \text{ mL}$

Fiole jaugée de 1000 mL : $\pm 0,40 \text{ mL}$

Sachant que l'incertitude sur le pH dépend de la préparation de la solution test et de la mesure de cette dernière, il faut calculer les deux incertitudes. Pour ce faire, il faut d'abord calculer le pH moyen mesuré :

$$\text{pH moyen : } \overline{pH} = \frac{1,90 + 2,00 + 2,20 + 1,80 + 2,10}{5} = 2,00$$

Incrtitude sur la mesure du pH :

$$s_{pH_{mes}} = \sqrt{\frac{(1,90 - 2,00)^2 + (2,00 - 2,00)^2 + (2,20 - 2,00)^2 + (1,80 - 2,00)^2 + (2,10 - 2,00)^2}{4}} = 0,16$$

Incrtitude sur la préparation de la solution test :

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^0}\right) \text{ et } s_{pH_{prép}} = 0,434 \frac{s_{C_{H_3O^+}}}{C_{H_3O^+}}$$

$$\overline{C_{H_3O^+}} = \frac{\overline{C_{HCl}} \times \overline{V_{HCl}}}{\overline{V_{solution}}}$$

D'où :

$$\frac{s_{C_{H_3O^+}}}{C_{H_3O^+}} = \sqrt{\left(\frac{s_{C_{HCl}}}{C_{HCl}}\right)^2 + \left(\frac{s_{V_{HCl}}}{V_{HCl}}\right)^2 + \left(\frac{s_{V_{solution}}}{V_{solution}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,0001}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,40}{1000}\right)^2} = 0,002$$

On a alors :

$$s_{pH_{prép}} = 0,434 \frac{s_{C_{H_3O^+}}}{C_{H_3O^+}} = 0,434 \times 0,002 = 0,00087$$

L'incertitude totale sur le pH de la solution test est :

$$s_{pH} = \sqrt{(s_{pH_{mes}})^2 + (s_{pH_{prép}})^2} = \sqrt{(0,16)^2 + (0,00087)^2} = 0,1600$$

Attendu que le pH d'une solution se donne à deux chiffres après la virgule alors quel que soit la formule utilisée on aura :

$$pH = 2,00 \pm 0,16$$

On remarque à travers cet exemple que l'incertitude sur la mesure est souvent beaucoup grande que l'incertitude sur la préparation de l'échantillon.

III Chiffres significatifs

III.1 Introduction

Une manière simple d'indiquer le degré d'incertitude associé à une mesure expérimentale est d'arrondir le résultat afin qu'il ne contienne que les chiffres significatifs.

Par exemple, la lecture d'une burette est estimable à $\pm 0,02$ mL. Ainsi, le volume devra être donné avec 4 chiffres significatifs comme 35,56 mL par exemple.

III.2 Sommes et différences

Pour l'addition ou la soustraction, on peut trouver le nombre de chiffres significatifs facilement :

$$3,4 + 0,0020 + 7,31 = 10,73 = 10,7$$

Ce résultat possède alors 3 chiffres significatifs.

III.3 Produits et quotients

Pour la multiplication et la division, on a souvent tendance à arrondir le résultat avec le même nombre de chiffres significatifs que le terme qui en possède le moins. Regardons à présent ces deux exemples où les résultats sont exprimés selon la réponse que donne la calculatrice :

$$\frac{24 \times 4,52}{100,0} = 1,0848 \quad \text{et} \quad \frac{24 \times 4,02}{100,0} = 0,9648$$

Selon la règle, les résultats devraient être :

$$1,1 \quad \text{et} \quad 0,96$$

En effet, le premier résultat possède 2 chiffres significatifs comme 24 et le deuxième résultat possède lui aussi 2 chiffres significatifs car les zéro qui ne servent qu'à localiser la virgule ne sont pas significatifs. Maintenant examinons l'incertitude sur les chiffres de l'opération. L'incertitude relative sur ces nombres est de 1 pour 24 ; 0,01 pour 4,52 et 0,1 pour 100. L'incertitude relative sur le résultat est donné par :

$$s = \sqrt{\left(\frac{1}{24}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{4,52}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{100}\right)^2} = 0,04$$

L'incertitude relative étant $\pm 0,04$, le résultat devra être 1,08 et non 1,1. Pour le deuxième résultat on a aussi une incertitude relative de $\pm 0,04$. Le résultat devra être 0,96.

III.4 Logarithmes et exponentielles

Pour le logarithme d'un nombre, on garde autant de chiffres après la virgule qu'il n'y a de chiffres significatifs dans le nombre de départ :

$$\log(6,000 \times 10^{-5}) = -4,2218$$

Pour l'exponentielle ou puissance d'un nombre, on conserve autant de chiffres qu'il y a de chiffres après la virgule dans le nombre de départ :

$$10^{12,5} = 3 \times 10^{12}$$

III.5 Arrondir les valeurs numériques et les calculs

Par exemple, considérons l'ensemble des résultats : 61,60 ; 61,46 ; 61,55 ; 61,61. En calculant la moyenne et l'écart-type, on trouve : $61,555 \pm 0,069$. Le résultat arrondi sera : $61,56 \pm 0,07$

Lorsqu'un nombre finit par 5, il faut toujours arrondir au nombre pair le plus proche.

Interprétation des résultats analytiques

I Détection des erreurs grossières

I.1 Introduction

Il s'agit de tests statistiques permettant de décider s'il faut prendre en compte une valeur considérée comme suspecte dans un ensemble de données.

I.2 Test Q

I.2.1 Définition

Le test Q est un test statistique largement utilisé. Il consiste à calculer la valeur Q_{exp} en divisant par l'étendue w la valeur absolue de la différence entre le résultat suspect x_q et son plus proche voisin x_n :

$$Q_{exp} = \frac{|x_q - x_n|}{w}$$

Cette valeur Q_{exp} est ensuite comparée aux valeurs de rejet Q_{crit} . Si $Q_{exp} > Q_{crit}$ alors la mesure suspecte est rejetée. Ce test n'est valable que pour un nombre de mesures entre 3 et 7 en assumant que la population suit une loi normale.

Nombre de mesures	$Q_{crit} (P=0,05)$
3	0,970
4	0,831
5	0,717
6	0,621
7	0,570

I.2.2 Exemple 1

L'analyse d'un échantillon de calcite fournit les fractions massiques en CaO suivantes :

55,95 ; 56,00 ; 56,04 ; 56,08 et 56,23% $\Rightarrow \bar{C} = 56,06 \pm 0,09 \%$

La dernière valeur semble suspecte. Si on applique sur cette valeur un test Q on obtiendra :

$$Q_{exp} = \frac{|x_q - x_n|}{w} = \frac{|56,23 - 56,08|}{56,23 - 55,95} = 0,536 \text{ avec } Q_{crit} (N=5) = 0,717$$

Comme $Q_{exp} < Q_{crit}$ alors la valeur suspecte peut être considérée comme bonne.

I.3 Test G

I.3.1 Définition

Les normes ISO recommandent le test G comme test de détection des erreurs grossières. Il s'agit ici de comparer la valeur suspecte avec la moyenne des valeurs \bar{x} et l'écart-type s_x :

$$G_{exp} = \frac{|x_q - \bar{x}|}{s_x}$$

Cette valeur G_{exp} est ensuite comparée aux valeurs de rejet G_{crit} . Si $G_{exp} > G_{crit}$ alors la mesure suspecte est rejetée. Ce test assume que la population suit une loi normale.

Nombre de mesures	$G_{crit} (P=0,05)$
3	1,155
4	1,481
5	1,715
6	1,887
7	2,020
8	2,126
9	2,215
10	2,290

I.3.2 Exemple 2

L'analyse d'un échantillon de calcite fournit les fractions massiques en CaO suivantes :

$$55,95 ; 56,00 ; 56,04 ; 56,08 \text{ et } 56,23\% \Rightarrow \bar{C} = 56,06 \pm 0,09 \%$$

La dernière valeur semble suspecte. Si on applique sur cette valeur un test **G** on obtiendra :

$$G_{exp} = \frac{|x_q - \bar{x}|}{s} = \frac{|56,23 - 56,06|}{0,09} = 1,889 \text{ avec } G_{crit} (N=5) = 1,715$$

Comme $G_{exp} > G_{crit}$ alors la valeur suspecte doit être rejetée.

I.2 Comparaison test G et Q

En considérant les exemples 1 et 2 qui sont les mêmes, on peut s'apercevoir qu'avec le test Q la valeur suspecte de 56,23 % doit être incluse dans le groupe de données alors qu'avec le test G, elle doit en être rejetée. Sachant que le test **G** est recommandé par les normes ISO, on aura plutôt tendance à se fier à ce test dans le cas où il existe une ambiguïté entre les deux tests.

II Comparaison de données

II.1 Introduction

Lorsque l'on veut interpréter proprement des résultats analytiques, les tests auxquels on a recourt se basent sur des lois statistiques comme la loi de Student par exemple. La table de Student est utilisée lorsque le nombre de détermination est inférieur à 20. Si le nombre de détermination est supérieur ou égale à 20, on utilisera la table z.

II.2 Tables Statistiques

II.2.1 Table de Student

Ci-dessous, la table retraçant les coefficients de Student pour diverses limites de confiance (LC) en fonction du nombre de degrés de liberté du système statistique considéré :

N-1	LC (90%) P=0,10	LC (95%) P=0,05	LC (98%) P=0,02	LC (99%) P=0,01
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25

II.2.2 Table de z

Les valeurs de z sont définies par rapport à la limite de confiance **LC** telles que :

LC (%)	z	LC (%)	z	LC (%)	z
50	0,67	90	1,64	98	2,33
68	1,00	95	1,96	99	2,58
80	1,29	96	2,00	99,9	3,29

II.3 Comparaison d'une moyenne expérimentale avec une valeur vraie

II.3.1 Définition

Les résultats expérimentaux sont rarement en parfait accord avec les prédictions théoriques. On doit alors fréquemment apprécier si le désaccord entre les résultats expérimentaux et les résultats observés est une simple conséquence d'erreurs aléatoires inévitables (non corrigeables) ou d'une erreur systématique dans la procédure de mesure. Un moyen usuel pour rechercher une erreur systématique dans une méthode analytique consiste à analyser par cette méthode un étalon dont la composition x_0 est exactement connue. Si on effectue alors N mesures (< 20) de cet étalon dont la moyenne est \bar{x} et l'écart-type s_x on a :

$$|t| = (\bar{x} - x_0) \frac{\sqrt{N}}{s_x}$$

Si la valeur de t ainsi déterminée est plus petite que celle donnée dans les tables, alors il n'y a pas d'erreur systématique dans la méthode analytique ou celle-ci n'est pas significative. Si le nombre de mesures N est grand (≥ 20) alors on pourra remplacer t par z et s par σ .

II.3.2 Exemple 3

On mesure la teneur en Mercure d'une eau polluée et l'on trouve : 1,80 ; 1,58 et 1,64 ppm. La moyenne et l'écart-type sont : $\bar{C} = 1,67 \text{ ppm}$ et $s = 0,10 \text{ ppm}$. Si on sait que la valeur vraie est 1,70 ppm alors on a :

$$t = (1,67 - 1,70) \frac{\sqrt{3}}{0,10} = -0,52 \Rightarrow |t| = 0,52$$

Si on se réfère à la table de Student la valeur critique est t_2 ($P = 0,05$) et vaut 4,30. Comme $|t| < t_2$ alors l'hypothèse nulle est retenue, il n'y a donc pas d'erreur systématique ou celle-ci n'est pas significative.

II.4 Comparaison entre deux moyennes expérimentales

II.4.1 Définition

On veut comparer les résultats d'analyse d'un matériau testé deux fois par la même méthode avec deux préparations d'échantillon différentes. La première série de N_1 mesures donne \bar{x}_1 et s_{x_1} . La deuxième série de N_2 mesures donne \bar{x}_2 et s_{x_2} . On peut alors comparer \bar{x}_1 et \bar{x}_2 à partir de $s_{groupé}$:

$$s_{groupé} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}} = \sqrt{\frac{(N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

$$|t| = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s_{groupé} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}}$$

Si $|t| < t_{crit} (P = 0,05)$, cela signifie que les deux séries sont comparables, la source d'erreur dominante qu'il existe entre les deux séries est purement aléatoire. Pour déterminer t_{crit} , il faut considérer $(N_1 + N_2 - 2)$ degrés de liberté. Dans ce cas de figure aussi, pour un nombre suffisant de déterminations on peut remplacer $s_{groupé}$ par $\sigma_{groupé}$ et t par z .

II.4.2 Exemple 4

On recherche la teneur en aluminium d'une rivière proche d'une usine fabriquant des boîtes de soda. On prélève un échantillon que l'on divise en deux et que l'on confie à deux laboratoires différents :

Laboratoire	Teneur en Aluminium (%)				
A	0,016	0,015	0,017	0,016	0,019
B	0,017	0,016	0,016	0,015	0,018

On a : $\bar{C}_A = 0,017 \pm 0,0015\%$ et $\bar{C}_B = 0,016 \pm 0,0011\%$

On a aussi :

$$s_{group\acute{e}} = \sqrt{\frac{(N_A - 1)s_A^2 + (N_B - 1)s_B^2}{N_A + N_B - 2}} = \sqrt{\frac{(5 - 1)(0,0015)^2 + (5 - 1)(0,0011)^2}{5 + 5 - 2}} = 0,0013\%$$

$$|t| = \frac{(\bar{x}_A - \bar{x}_B)}{s_{group\acute{e}} \sqrt{\frac{N_A + N_B}{N_A N_B}}} = \frac{(0,017 - 0,016)}{0,0013 \sqrt{\frac{5 + 5}{5 \times 5}}} = 1,22$$

Comme $t_{crit} (P = 0,05) = 2,31$ pour 8 degrés de liberté on a $|t| < t_{crit}$ donc les résultats des deux laboratoires sont comparables.

La régression linéaire simple

I Etablissement et utilisation d'une régression linéaire simple

I.1 la méthode des moindres carrés

I.1.1 Introduction

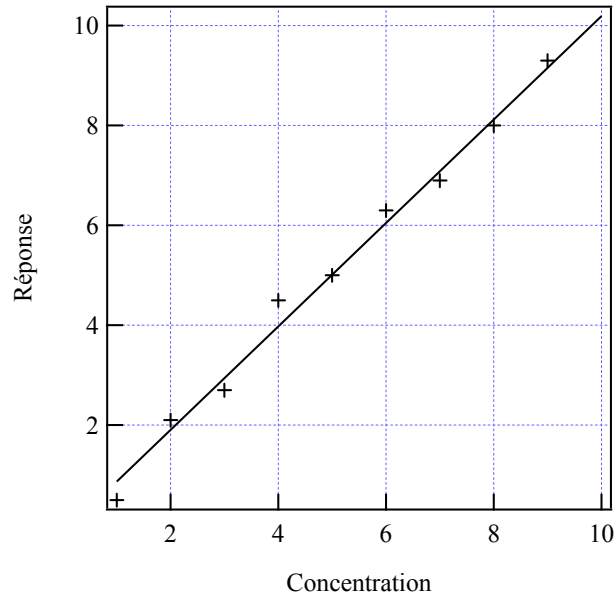
La plupart des méthodes analytiques sont basées sur une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement où l'on porte en ordonnée la réponse de l'appareil analytique et en abscisse la concentration, la fraction molaire, la masse... des étalons préparés. Une courbe d'étalonnage n'est valable que si elle est linéaire. L'expérimentateur doit alors essayer de rechercher la meilleure droite compatible avec les points expérimentaux. La méthode statistique usuelle est une régression linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés. La méthode des moindres carrés repose sur deux hypothèses :

1. la réponse de l'instrument analytique est linéaire par rapport à la grandeur mesurée.
2. tous les écarts individuels des points par rapport à la droite de calibration résultent uniquement d'erreurs liées à la mesure et non pas d'erreurs liées à la préparation.

Lors d'une régression où l'on minimise selon la réponse du détecteur, on s'intéresse à une minimalisation de la distance verticale entre un point de mesure et la droite de régression. Chaque écart vertical entre un point et la droite obtenu par régression linéaire est appelée un résidu. La droite calculée par la méthode des moindres carrés est celle qui minimise la somme des carrés des résidus de tous les points. La droite en question aura comme équation : $y = mx + b$ où y représente l'ordonnée, x est l'abscisse, m est le coefficient directeur de la droite et b est l'ordonnée à l'origine.

I.1.2 Régression linéaire simple par la méthode des moindres carrés

Soit la droite d'étalonnage suivante :



La droite d'étalonnage suit l'équation suivante : $y = mx + b$ où y et x représentent respectivement la réponse du détecteur de l'appareil analytique et la concentration.

La méthode de régression linéaire permet d'accéder au coefficient directeur m ($\frac{\Delta y}{\Delta x}$) et à son écart-type s_m ainsi qu'à l'ordonnée à l'origine b et son écart-type s_b . Connaissant l'équation de la droite, il est alors aisé, à partir de la mesure d'une ordonnée d'accéder à l'abscisse. Pour construire la droite de régression, on définit les termes suivants :

$$s_{xx} = \sum_{i=1}^{i=N} (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^{i=N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{i=N} x_i \right)^2}{N} = \sum_{i=1}^{i=N} x_i^2 - N(\bar{x})^2$$

$$s_{yy} = \sum_{i=1}^{i=N} (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{i=N} y_i \right)^2}{N} = \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N(\bar{y})^2$$

$$s_{xy} = \sum_{i=1}^{i=N} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum_{i=1}^{i=N} x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^{i=N} x_i \sum_{i=1}^{i=N} y_i}{N} = \sum_{i=1}^{i=N} x_i y_i - N(\bar{x})(\bar{y})$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \times \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{s_{xy}}{\sqrt{s_{xx} s_{yy}}}$$

x_i et y_i représentent des couples de données issues des points d'étalonnage. N est le nombre de couples de points utilisés pour établir la droite d'étalonnage. \bar{x} et \bar{y} sont les valeurs moyennes de x et y . r représente le coefficient de corrélation. Grâce à s_{xx} , s_{yy} et s_{xy} on peut déterminer les grandeurs suivantes :

le coefficient directeur de la droite : $m = \frac{s_{xy}}{s_{xx}}$

l'ordonnée à l'origine : $b = \bar{y} - m\bar{x}$

l'écart-type des résidus : $s_{résidus} = \sqrt{\frac{s_{yy} - m^2 s_{xx}}{N - 2}}$

l'écart-type de la pente : $s_m = \sqrt{\frac{(s_{résidus})^2}{s_{xx}}}$

l'écart-type de l'ordonnée à l'origine : $s_b = s_{résidus} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}} = s_{résidus} \sqrt{\frac{s_{xx} + N(\bar{x})^2}{N s_{xx}}}$

Le coefficient de régression ou encore appelé coefficient de détermination R^2 est donné par :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}$$

Dans cette relation, \hat{y}_i représente l'estimateur de y_i par le biais de la régression. R^2 n'est le carré de r que dans le cas d'une régression linéaire, ce n'est pas le cas pour d'autres types de régression : exponentielle, logarithmique... Pour une régression linéaire on a $-1 < r < 1$ et $0 < R^2 < 1$.

Plus R^2 se rapproche de 0, plus le nuage de points est diffus autour de la droite de régression. Plus R^2 se rapproche de 1, plus le nuage de points se rapproche de la droite de régression. Le coefficient de corrélation r qualifie l'intensité et le sens de la relation qui existe entre les deux variables x et y . Si $r = 0$, alors les deux variables varient indépendamment l'une de l'autre.

I.2 Dosage d'un analyte par étalonnage externe

I.2.1 Introduction

Pour le dosage d'un analyte par étalonnage externe, on prépare une série d'étalons que l'on mesure en commençant par la solution la plus diluée puis par solutions de concentration croissante. L'écart-type de la valeur mesurée $s_{v_{mes}}$ obtenue à l'aide de la courbe d'étalonnage est donné par :

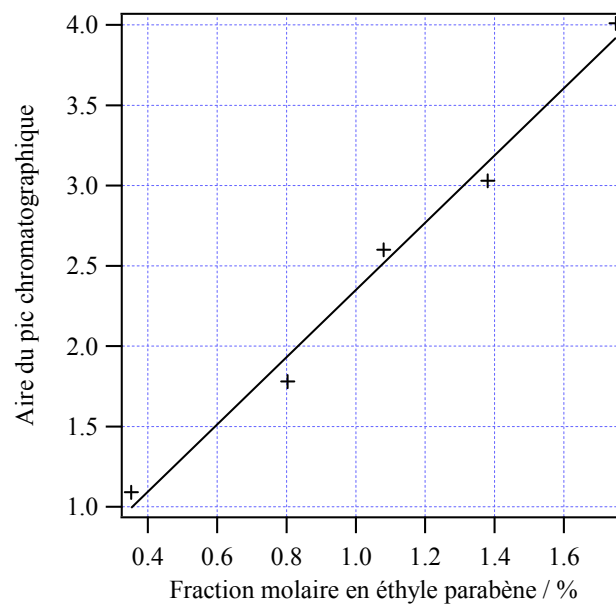
$$s_{v_{mes}} = \frac{s_{résidus}}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_{mes} - \bar{y})^2}{m^2 s_{xx}}}$$

L'écart-type est calculé à partir de la moyenne de la mesure de l'échantillon \bar{y}_{mes} obtenue à l'aide d'une série de M analyses lorsque l'on utilise une courbe d'étalonnage comportant N points. \bar{y} représente la valeur moyenne de y pour les N données d'étalonnage. $s_{v_{mes}}$ peut concerner une masse, une concentration, une fraction molaire...

I.2.2 Exemple 1

Prenons par exemple le dosage de l'éthyle parabène par chromatographie en HPLC. On prépare des standards d'éthyle parabène de fraction molaire croissante que l'on mesure. Le signal du chromatographe donne accès à l'aire du pic chromatographique de l'éthyle parabène. On consigne dans le tableau suivant la fraction molaire en éthyle parabène x_i (%) et l'aire du pic chromatographique y_i qui lui correspond :

Mesure	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
1	0,352	1,09	0,12390	1,1881	0,38368
2	0,803	1,78	0,64481	3,1684	1,42934
3	1,08	2,60	1,16640	6,7600	2,80800
4	1,38	3,03	1,90440	9,1809	4,18140
5	1,75	4,01	3,06250	16,0801	7,01750
Somme	5,365	12,51	6,90201	36,3775	15,81992
Moyenne	1,073	2,502	1,380	7,275	3,164



On détermine à partir du tableau les écart-type suivants :

$$s_{xx} = \sum_{i=1}^{i=N} x_i^2 - N(\bar{x})^2 = 6,90201 - 5 \times (1,073)^2 = 1,14537$$

$$s_{yy} = \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N(\bar{y})^2 = 36,3775 - 5 \times (2,502)^2 = 5,07748$$

$$s_{xy} = \sum_{i=1}^{i=N} x_i y_i - N(\bar{x})(\bar{y}) = 15,81992 - 5 \times 1,073 \times 2,502 = 2,39669$$

$$r = \frac{s_{xy}}{\sqrt{s_{xx} s_{yy}}} = \frac{2,396}{\sqrt{1,146 \times 5,077}} = 0,994$$

Dès lors on peut calculer la pente de la droite ainsi que son ordonnée à l'origine : $y = mx + b$

$$m = \frac{s_{xy}}{s_{xx}} = \frac{2,39699}{1,14537} = 2,0925$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} = \frac{12,51}{5} - 2,0925 \times \frac{5,365}{5} = 0,2567$$

L'écart-type des résidus est donnée par :

$$s_{résidus} = \sqrt{\frac{s_{yy} - m^2 s_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{5,07748 - (2,0925)^2 \times 1,14537}{5 - 2}} = 0,144$$

On peut alors calculer les écart-types sur la pente et l'ordonnée à l'origine :

$$s_m = \sqrt{\frac{(s_{résidus})^2}{s_{xx}}} = \sqrt{\frac{(0,144)^2}{1,14537}} = 0,134$$

$$s_b = s_{résidus} \sqrt{\frac{s_{xx} + N(\bar{x})^2}{N s_{xx}}} = 0,144 \sqrt{\frac{1,14537 + 5 \times 1,073^2}{5 \times 1,14537}} = 0,158$$

L'équation de la droite d'étalonnage est :

$$y = 2,09(\pm 0,134)x + 0,256(\pm 0,158)$$

Maintenant on utilise cette courbe d'étalonnage pour doser l'éthyle parabène dans un échantillon inconnu. L'injection du mélange inconnu conduit à une aire $\bar{y}_{mes} = 2,65$. On peut alors grâce à la courbe d'étalonnage déterminer la fraction molaire en éthyle parabène \bar{x}_{mes} ainsi que l'incertitude sur la mesure. Comme : $y = 2,09x + 0,256$ alors :

$$\bar{x}_{mes} = \frac{y - 0,256}{2,09} = \frac{2,65 - 0,256}{2,09} = 1,14\%$$

Calculons maintenant l'incertitude sur la mesure de la fraction molaire obtenue :

$$s_{x_{mes}} = \frac{s_{résidus}}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\overline{y_{mes}} - \overline{y})^2}{m^2 s_{xx}}} = \frac{0,144}{2,0925} \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(2,65 - 12,51 / 5)^2}{2,0925^2 \times 1,14537}} = 0,0763$$

En finalité on a donc : $x_{mes} = 1,14 \pm 0,08\%$

Si maintenant, on effectue 5 répliquas et que la valeur moyenne de l'aire est toujours la même, on aura alors :

$$s_{x_{mes}} = \frac{s_{résidus}}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\overline{y_{mes}} - \overline{y})^2}{m^2 s_{xx}}} = \frac{0,144}{2,0925} \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{5} + \frac{(2,65 - 12,51 / 5)^2}{2,0925^2 \times 1,14537}} = 0,0437$$

En finalité on a donc $x_{mes} = 1,14 \pm 0,04\%$

Cet exemple montre qu'en augmentant le nombre d'analyse sur le même échantillon, en ayant la même moyenne pour la grandeur déterminée, on réduit l'incertitude sur la détermination de cette grandeur. Dans un cas réel, il ne faudra pas oublier de combiner cette incertitude avec l'incertitude liée à la préparation.

I.3 Dosage d'un analyte par ajouts dosés

I.3.1 Introduction

Cette méthode consiste à construire une courbe d'étalonnage à partir de l'échantillon à doser en ajoutant successivement l'analyte que l'on veut doser en concentration croissante.

L'équation de la droite de régression toujours : $y = mx + b$

Pour déterminer la teneur en analyte de l'échantillon d'origine, on cherche la quantité en analyte qu'il faudrait retirer de l'échantillon d'origine pour obtenir un signal nul (égale au signal du blanc). Après avoir déterminé \overline{x}_{mes} pour lequel on a $y = 0$, on calculera l'écart-type lié à la détermination de cette teneur par :

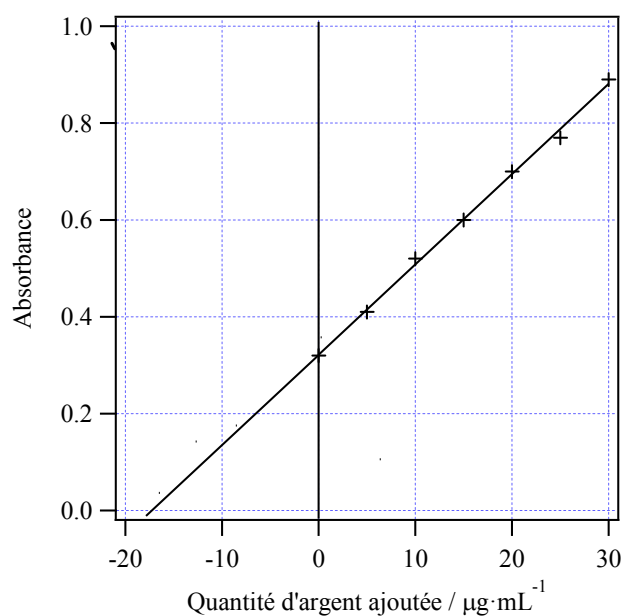
$$s_{x_{mes}} = \frac{s_{résidus}}{m} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(\overline{y})^2}{m^2 s_{xx}}}$$

L'écart-type est calculé à partir d'une courbe d'étalonnage comportant N points et où \bar{y} représente la valeur moyenne de y pour les N données d'étalonnage. $S_{v_{mes}}$ peut concerner une masse, une concentration, une fraction molaire...

1.3.2 Exemple 2

On dose la concentration en argent d'un effluent photographique par absorption atomique. Dans le tableau suivant, x_i représente la quantité d'argent ajoutée ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) et y_i l'absorbance résultante :

Mesure	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
1	0	0,32	0	0,1024	0
2	5	0,41	25	0,1681	2,05
3	10	0,52	100	0,2704	5,2
4	15	0,60	225	0,3600	9
5	20	0,70	400	0,4900	14
6	25	0,77	625	0,5929	19,25
7	30	0,89	900	0,7921	26,7
Somme	105	4,21	2275	2,7759	76,2
Moyenne	15	0,601	325	0,396	10,886



On détermine à partir du tableau les écart-type suivants :

$$s_{xx} = \sum_{i=1}^{i=N} x_i^2 - N(\bar{x})^2 = 2275 - 7 \times 15^2 = 700$$

$$s_{yy} = \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N(\bar{y})^2 = 2,7759 - 7 \times 0,601^2 = 0,2475$$

$$s_{xy} = \sum_{i=1}^{i=N} x_i y_i - N(\bar{x})(\bar{y}) = 76,2 - 7 \times 15 \times 0,601 = 13,095$$

$$r = \frac{s_{xy}}{\sqrt{s_{xx}s_{yy}}} = \frac{13,095}{\sqrt{700 \times 0,2475}} = 0,995$$

Dès lors on peut calculer la pente de la droite ainsi que son ordonnée à l'origine : $y = mx + b$

$$m = \frac{s_{xy}}{s_{xx}} = \frac{13,095}{700} = 0,0187$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} = 0,601 - 0,0187 \times 15 = 0,3205$$

L'écart-type des résidus est donnée par :

$$s_{résidus} = \sqrt{\frac{s_{yy} - m^2 s_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{0,2475 - (0,0187)^2 \times 700}{7 - 2}} = 0,0233$$

On peut alors calculer les écart-types sur la pente et l'ordonnée à l'origine :

$$s_m = \sqrt{\frac{(s_{résidus})^2}{s_{xx}}} = \sqrt{\frac{(0,0233)^2}{700}} = 0,00088$$

$$s_b = s_{résidus} \sqrt{\frac{s_{xx} + N(\bar{x})^2}{Ns_{xx}}} = 0,0233 \sqrt{\frac{700 + 7 \times 15^2}{7 \times 700}} = 0,0159$$

L'équation de la droite d'étalonnage est : $y = 0,0187(\pm 0,0009)x + 0,3205(\pm 0,0159)$

Dans ce cas, la concentration en argent est obtenue pour $y = 0$ soit pour $x = -17,1390 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Tout ce passe comme si on devait enlever une concentration $17,1390 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ pour obtenir le signal du blanc.

Le calcul de l'incertitude sur la concentration est :

$$s_{C_{mes}} = \frac{s_{résidus}}{m} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(\bar{y})^2}{m^2 s_{xx}}} = \frac{0,0233}{0,0187} \sqrt{\frac{1}{7} + \frac{0,601^2}{(0,0187)^2 \times 700}} = 1,5851$$

En finalité on aura : $C_{mes} = 17,14 \pm 1,58 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Comme pour l'étalonnage externe, l'incertitude totale doit inclure l'incertitude sur la préparation de l'échantillon analysé.

II Détermination des limites de détection et de quantification à l'aide d'une régression linéaire simple

II.1 Définitions

Les définitions des limites de détection et de quantification **LOD** et **LOQ** sont basées sur le signal d'un blanc utilisé comme référence pour les mesures analytiques :

$$LOD = y_{blanc} + 3s_{blanc} \quad \text{et} \quad LOQ = y_{blanc} + 10s_{blanc}$$

Dans ces équations, y_{blanc} et s_{blanc} représentent le signal du blanc (souvent en ordonnée sur le graphique) et son écart-type. On déterminera alors, par essais successifs, la concentration en analyte dont le signal sera supérieur ou égal à **LOD** ou **LOQ**.

II.2 Détermination de LOD et LOQ à partir de la courbe d'étalonnage

Si l'on veut déterminer, les limites de détection et de quantification à partir d'une courbe d'étalonnage, on cherchera alors la concentration en analyte dont l'ordonnée correspond à **LOD** ou **LOQ**.

Considérons à présent que la courbe d'étalonnage suit l'équation :

$$y = m(\pm s_m)x + b(\pm s_b)$$

Il faut alors chercher l'abscisse correspondant à **LOD** ou **LOQ** :

$$LOD = mx_{LOD} + b \Rightarrow y_{blanc} + 3s_{blanc} = mx_{LOD} + b$$

D'où :

$$x_{LOD} = \frac{y_{blanc} + 3s_{blanc} - b}{m} \quad \text{et} \quad x_{LOQ} = \frac{y_{blanc} + 10s_{blanc} - b}{m}$$

Dans le cas où l'on n'a pas de mesure de y_{blanc} et de s_{blanc} , on peut estimer ces valeurs en utilisant la courbe d'étalonnage : $y_{blanc} = b$ et $s_{blanc} = s_{résidu}$.

On aura alors :

$$x_{LOD} = \frac{3s_{blanc}}{m} \quad \text{ou} \quad x_{LOD} = \frac{3s_{résidu}}{m} \quad \text{et} \quad x_{LOQ} = \frac{10s_{blanc}}{m} \quad \text{ou} \quad x_{LOQ} = \frac{10s_{résidu}}{m}$$

Lorsque x_{LOQ} se situe dans une zone où il n'y a pas d'étalon, il est conseillé d'étalonner entre votre premier étalon et x_{LOQ} afin de valider la linéarité du détecteur dans cette zone. Si la linéarité n'est pas vérifiée, alors x_{LOQ} correspondra au signal le plus faible du domaine linéaire.

III Exemple concret

Un laboratoire d'analyse chimique est mandaté pour analyser la teneur en quinine d'un soda. Le dosage s'effectue par mesure de fluorescence. La solution analysée a été réalisée en prélevant 1 mL ($\pm 0,01$ mL) de soda pur dilué à 100 mL ($\pm 0,1$ mL). L'étalonnage du spectrofluorimètre se fait par la méthode de l'étalonnage externe. Le spectrofluorimètre donne la fluorescence de l'échantillon en fonction de la concentration de la solution étalon. La courbe d'étalonnage est traitée par une régression linéaire simple basée sur la méthode des

moindres carrés. Les concentrations des étalons à utiliser sont choisies en fonction de la linéarité du détecteur de l'appareil, elles sont en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. $1\mu\text{g} = 1\times 10^{-6}\text{ g}$.

Concentration en quinine de l'étalon ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) x_i	Fluorescence y_i
200	50
400	90
600	126
800	173
1000	210
Moyenne = 600	Moyenne = 129,8

On calcule S_{xx} , S_{yy} , S_{xy} , r et R^2 :

$$\begin{aligned}
 s_{xx} &= \sum_{i=1}^N x_i^2 - N(\bar{x})^2 = 2200000 - 5(600)^2 = 400000 \\
 s_{yy} &= \sum_{i=1}^N y_i^2 - N(\bar{y})^2 = 100505 - 5(129,8)^2 = 16264,8 \\
 s_{xy} &= \sum_{i=1}^N x_i y_i - N(\bar{x})(\bar{y}) = 470000 - 5(600)(129,8) = 80600 \\
 r &= \frac{s_{xy}}{\sqrt{s_{xx}s_{yy}}} = \frac{80600}{\sqrt{400000 \times 16264,8}} = 0,9993 \\
 R^2 &= r^2 = 0,9986
 \end{aligned}$$

En se basant sur r , on peut observer un fort couplage entre x et y à travers une fonction affine. De plus, la bonne valeur de R^2 indique une faible dispersion des points mesurés autour de la droite de régression.

A partir de ces calculs, on peut établir l'équation de la droite de régression : Fluorescence = $f(\text{concentration})$. L'équation de la droite est du type : $y = mx + b$. On donnera par la même les écart-types sur la pente et l'ordonnée à l'origine ainsi que $S_{\text{résidus}}$:

$$m = \frac{s_{xy}}{s_{xx}} = \frac{80600}{400000} = 0,2015$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} = 129,8 - 0,2015 \times 600 = 8,9000$$

$$s_{résidus} = \sqrt{\frac{s_{yy} - m^2 s_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{16264,8 - (0,2015)^2 \times 400000}{5 - 2}} = 2,8225$$

$$s_m = \sqrt{\frac{(s_{résidus})^2}{s_{xx}}} = \sqrt{\frac{(2,8225)^2}{400000}} = 0,00446$$

$$s_b = s_{résidus} \times \sqrt{\frac{s_{xx} + N(\bar{x})^2}{N s_{xx}}} = 2,8225 \times \sqrt{\frac{400000 + 5(600)^2}{5 \times 400000}} = 2,9603$$

$$Fluorescence = 0,2015(\pm 0,0045) c_{quinine} + 8,9(\pm 2,9603)$$

Une mesure effectuée à blanc montre que la fluctuation du signal conduit à un écart-type sur la fluorescence S_{blanc} de $\pm 0,0005$. On peut donc déterminer la limite de détection et la limite de quantification de la quinine par cette méthode.

$$LOD = \frac{3 \times S_{blanc}}{m} = \frac{3 \times 0,0005}{0,2015} = 0,0074 \mu g \cdot L^{-1}$$

$$LOQ = \frac{10 \times S_{blanc}}{m} = \frac{10 \times 0,0005}{0,2015} = 0,0248 \mu g \cdot L^{-1}$$

La solution de soda testée donne une fluorescence moyenne de 150. En utilisant l'équation de la droite d'étalonnage, on peut donner la concentration en quinine du soda analysé. Sachant que la fluorescence moyenne a été obtenue à partir de 5 répliquas, on peut donner l'écart-type sur la concentration mesurée :

$$\bar{C}_{diluée} = \frac{Aire - b}{m} = \frac{150 - 8,9}{0,2015} = 700,2481 \mu g \cdot L^{-1}$$

$$s_{C_{mes}} = \frac{s_{résidus}}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_{mes} - \bar{y})^2}{m^2 s_{xx}}} = \frac{2,8225}{0,2015} \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{5} + \frac{(150 - 129,8)^2}{0,2015^2 \cdot 400000}} = \pm 9,133 \mu g \cdot L^{-1}$$

La solution analysée a été réalisée en prélevant 1 mL ($\pm 0,01$ mL) de soda pur dilué à 100 mL ($\pm 0,1$ mL). La concentration en quinine du soda ainsi que son écart-type global seront :

$$s_{C_{prep}} = \bar{C}_{diluée} \sqrt{\left(\frac{s_{Vi}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{s_{Vf}}{V_f}\right)^2} = 700,2481 \sqrt{\left(\frac{0,01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{100}\right)^2} = 7,0374 \mu g \cdot L^{-1}$$

$$s_{C_{diluée}} = \sqrt{s_{C_{mes}}^2 + s_{C_{prep}}^2} = \sqrt{9,133^2 + 7,0374^2} = 11,5298 \mu g \cdot L^{-1}$$

$$\bar{C}_{diluée} = 700,2481 (\pm 11,5298) \mu g \cdot L^{-1}$$

$$\bar{C} = 100 \times \bar{C}_{diluée} = 100 \times 700,2481 = 70,02 mg \cdot L^{-1}$$

$$S_C = \sqrt{(100 \times s_{C_{diluée}})^2} = 100 \times 11,5298 = 1,15 mg \cdot L^{-1}$$

$$C = 70,02 \pm 1,15 mg \cdot L^{-1}$$