

# REVUE DE STATISTIQUE APPLIQUÉE

J. ULMO

**Communication présentée au 31e congrès international de chimie industrielle, Bruxelles, septembre 1958. Étude de la précision de méthodes d'analyse spectrophotométriques**

*Revue de statistique appliquée*, tome 8, n° 3 (1960), p. 53-73

[http://www.numdam.org/item?id=RSA\\_1960\\_\\_8\\_3\\_53\\_0](http://www.numdam.org/item?id=RSA_1960__8_3_53_0)

© Société française de statistique, 1960, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « *Revue de statistique appliquée* » (<http://www.sfds.asso.fr/publicat/rsa.htm>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

## ÉTUDE DE LA PRÉCISION DE MÉTHODES D'ANALYSE SPECTROPHOTOMÉTRIQUES

J. ULMO

### INTRODUCTION -

La nécessité de doser des quantités de plus en plus petites de certains éléments a conduit l'analyste à rechercher des méthodes de dosage d'une extrême sensibilité. Dans le domaine de la spectrophotométrie, cette sensibilité est telle que, même avec les meilleurs réactifs, on est parfois gêné par les traces de l'élément à doser présentes dans les réactifs utilisés. Il en résulte un "blanc", variable d'une série de dosages à un autre.

En pratique, il est rarement possible et il n'est pas nécessaire, de refaire une gamme d'étalonnages pour chaque série d'analyses. Mais alors, la détermination du blanc par un petit nombre de mesures conduit à une incertitude plus grande sur le résultat.

C'est pour estimer la confiance à accorder au résultat d'un dosage spectrophotométrique que cette étude a été entreprise, en la limitant au cas bien précis exposé ci-dessous :

La coloration à mesurer est due à la formation, pratiquement totale, d'un composé défini ; c'est là une condition chimiquement impérieuse pour un bon dosage. Dans ce cas, la densité optique de la solution est une fonction linéaire de la concentration de l'élément à doser. Toutes conditions physiques maintenues constantes, les droites représentant la variation de la densité optique en fonction de la concentration de l'élément à doser doivent être parallèles.

Les réactifs peuvent apporter une quantité sensible de l'élément à doser ; comme d'un jour à l'autre ces réactifs ne sont pas strictement les mêmes (tel est par exemple le cas pour l'eau distillée dans le cas du silicium), il en résulte un blanc variable.

Pour des raisons de commodité, il n'est pas désirable de multiplier les étalons dans une série de dosages ; en travail courant, le nombre optimum d'étalons à introduire est de deux<sup>(1)</sup>, mais il est entendu que l'on peut disposer d'une gamme d'étalons synthétiques suffisamment variés pour pouvoir les choisir judicieusement lors de chaque série de dosages.

La méthode de travail est alors la suivante :

La pente de la droite de dosage ainsi que la dispersion des résultats des mesures au spectrophotomètre sont calculées une fois pour toutes à partir de plusieurs gammes d'étalonnage.

-----  
(1) Il est en effet peu pratique d'inclure plus de deux étalons dans une série de dosages et un seul ne donnerait pas une indication suffisante.

Dans chaque série de dosages sont introduits deux étalons.

Ces deux étalons servent à l'estimation du blanc, c'est-à-dire, de l'ordonnée à l'origine de la droite de dosage et au contrôle du bon fonctionnement de l'appareillage et de la correction de la manipulation

- Plan de l'étude.

Notre étude porte donc sur les points énumérés ci-dessous :

A) Analyse des résultats des gammes d'étalonnage constituant l'étude préliminaire :

Vérification de la constance de la dispersion de la mesure au spectrophotomètre pour les différentes gammes d'étalonnage et estimation de cette dispersion.

Vérification de la constance de la pente de la droite d'étalonnage - Estimation de cette pente et de l'erreur attachée à cette estimation.

B) Estimation du blanc associé à une série de dosages - Contrôle du bon fonctionnement de l'appareillage et de la manipulation.

C) Etude de la précision de la méthode, c'est-à-dire, détermination d'un intervalle de confiance à un niveau P pour la concentration inconnue X.

Choix de la position des deux étalons associés à une série de dosages et des dosages à faire dans l'étude préliminaire.

D) Récapitulation du mode d'emploi de la méthode et exemples d'application.

- En voici les principales conclusions :

1/ Dans les différentes applications que nous avons examinées, les résultats de l'étude statistique concordent avec les hypothèses de base : constance de la pente de la droite de travail, mais blanc variable d'une gamme à l'autre.

2/ Le choix des deux solutions étalons à intercaler dans une série de dosages pour déterminer la position de la droite d'étalonnage n'intervient que par la moyenne  $\bar{X}$  des concentrations (ou des teneurs) qui doit se trouver au milieu de l'intervalle de variation présumé des concentrations (ou teneurs) à déterminer.

3/ Pour que l'erreur sur la concentration (ou la teneur) inconnue X soit indépendante de la valeur de cette concentration et du détail de la détermination de la droite d'étalonnage (choix des gammes d'étalonnage, nombre de séries utilisées), il faut que le nombre des dosages préliminaires sur étalons soit suffisamment élevé pour que l'erreur sur la détermination de la pente de la droite de dosage n'intervienne pas.

Cette condition sera pratiquement réalisée si l'on a :

$$\frac{\text{Max } (X - \bar{X})^2}{k \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \leq 0,30$$

Dans cette inégalité,  $x_1, x_2, \dots, x_n$  désignent les concentrations (ou teneurs) des étalons de la gamme utilisée,  $\bar{x}$  la moyenne de ces concentrations et k le nombre des gammes (supposées toutes identiques) utilisées pour l'estimation de la pente des droites de dosage.  $\bar{X}$  est la moyenne des concentrations des deux étalons intercalés dans la série de dosages considérée.

L'estimation  $X'$  de la concentration (ou de la teneur) inconnue  $X$  est alors distribuée normalement autour de  $X$  avec un écart-type :

$$\sigma_{x'} = \sqrt{3/2} \frac{\sigma_{y/x}}{\beta}$$

Dans cette formule,  $\beta$  désigne la pente des droites de dosage et  $\sigma_{y/x}$  l'écart-type de la dispersion du résultat  $y$  d'une mesure au spectrophotomètre autour de la droite de dosage correspondante.

$\sigma_{x'}$ , qui caractérise la précision de la méthode (l'erreur à 95 % sur  $X$  est  $\pm 2 \sigma_{x'}$ ) peut être estimé à partir des résultats de l'étude préliminaire destinée à estimer  $\beta$  et  $\sigma_{y/x}$ .

4/ On peut augmenter la précision du résultat en faisant un double ou, plus généralement, des répétitions. Il est alors préférable de procéder à ces répétitions dans des séries différentes (on a alors  $\sigma_{x'} = \sqrt{\frac{3}{2h}} \frac{\sigma_{y/x}}{\beta}$  si l'on procède à  $h$  répétitions) plutôt que dans une même série (dans ce dernier cas,  $\sigma_{x'} = \sqrt{\frac{1}{h} + \frac{1}{2}} \frac{\sigma_{y/x}}{\beta}$ ).

5/ La méthode a été appliquée avec succès au dosage de l'azote et du phosphore des aciers. Dans le cas du dosage du phosphore, elle a permis de choisir entre deux longueurs d'onde.

#### A - ESTIMATION DE LA PENTE DES DROITES D'ETALONNAGE -

Les concentrations  $x_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  des solutions étalons étant connues exactement, la droite d'étalonnage qui correspond à une gamme est la droite de régression de  $y$  sur  $x$ .

Chacune des  $k$  gammes d'étalonnage permet donc d'estimer les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  de la droite de régression  $m_{y/x} = \alpha + \beta x$  et la dispersion  $\sigma_{y/x}$  d'un résultat  $y$  autour de cette droite par les formules classiques de la méthode des moindres carrés que nous rappelons ici<sup>(1)</sup> :

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

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

$$s_{y/x}^2 = \frac{\Sigma (y_i - \bar{y})^2 - b^2 \Sigma (x_i - \bar{x})^2}{n - 2} = \frac{S_{y^2} - b^2 S_{x^2}}{n - 2}$$

Nous admettrons, ce qui est le cas le plus fréquent, que les  $k$  gammes d'étalons sont identiques. S'il n'en est pas ainsi, le principe de la méthode est inchangé mais les modalités pratiques d'application et les formules se compliquent légèrement.

#### 1/ Comparaison des variances résiduelles $s_{y/x}^2$ des différentes séries de gammes d'étalonnage. Estimation $s_c^2$ de la variance commune :

Cette comparaison constitue un premier contrôle de la régularité de fonctionnement de l'appareillage et des manipulations.

-----

(1) Nous admettons que la précision de la mesure au spectrophotomètre caractérisée par  $\sigma_{y/x}$  ne varie pas sensiblement dans tout l'intervalle de concentrations couvert par les étalons.

Les variances  $s_{y/x}^{1^2}$  étant basées sur un très petit nombre de degrés de liberté, peuvent différer notablement les unes des autres sans que l'on soit en droit de conclure à des différences entre les variances "vraies"  $\sigma_{y/x}^2$ . Il sera donc bon de contrôler une première impression par un test statistique.

Le test de Cochran qui suppose que toutes les variances  $s_j^{1^2} j = 1, 2, \dots, k$  à comparer sont basées sur le même nombre  $\nu = n - 2$  de degrés de liberté, nous semble particulièrement indiqué.

Il consiste à former le rapport  $g = \frac{\text{Max des } s_j^{1^2}}{\sum_{j=1}^k s_j^{1^2}}$  et à regarder dans la table I

ci-jointe s'il dépasse ou non les limites permises aux risques 5 % et 1 %, un dépassement étant significatif d'une différence entre les variances.

Si les variances  $s_j^{1^2}$  ne diffèrent pas significativement, on estime la variance

commune  $\sigma_{y/x}^2$  par leur moyenne arithmétique  $s_c^{1^2} = \frac{\sum_{j=1}^k s_j^{1^2}}{k}$ . Cette estimation est basée sur  $\nu_c = k(n - 2)$  degrés de liberté.

2/ Comparaison des pentes  $b_j$  des droites d'étalonnage. Estimation de la pente commune  $b_c$  et de son écart-type  $\sigma_{b_c}$ .

On sait que le coefficient de régression estimé  $b$  est normalement distribué autour du "vrai" coefficient de régression  $\beta$  avec une variance  $\sigma_b^2 = \frac{\sigma_{y/x}^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$  que l'on peut estimer habituellement par  $\frac{s_{y/x}^{1^2}}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$  et ici, de façon plus précise par  $s_b^{1^2} = \frac{s_c^{1^2}}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$ . Ces estimations sont basées sur le même nombre de degrés de liberté que  $s_{y/x}^{1^2}$  ou  $s_c^{1^2}$  et indépendantes en probabilité de  $b$ .

Si toutes les gammes d'étalonnage sont identiques,  $\sum (x_i - \bar{x})^2$  ne dépend pas de l'indice  $j$  de la série considérée et  $\sigma_{b_1}^2 = \sigma_{b_2}^2 = \dots = \sigma_{b_k}^2$ .

Comparer les pentes  $b_j$  revient donc à comparer les moyennes de  $k$  variables normales de même écart-type.

Dans l'hypothèse où ces moyennes  $\beta_j$  sont toutes égales, on sait que la variance "entre gammes" de  $b$  :  $s_b^{1^2} = \frac{\sum_{j=1}^k (b_j - \bar{b})^2}{k - 1}$  est une estimation de  $\sigma_b^2$  basée sur  $k - 1$  degrés de liberté tandis que dans le cas de moyennes  $\beta_j$  inégales, la valeur moyenne de  $s_b^{1^2}$  est supérieure à  $\sigma_b^2$ .

Tous les  $b_j$  étant indépendants en probabilité de  $s_b^{1^2}$ , il en est de même de  $s_b^{1^2}$ .

On procède donc au test de l'hypothèse d'une pente commune pour toutes les droites d'étalonnage en appliquant le test F de comparaison des variances avec  $k - 1$  et  $k(n - 2)$  degrés de liberté au rapport :

$$\frac{s_b^{1^2}}{s_c^{1^2}} = \frac{\sum_j b_j^2 - k \bar{b}^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

des variances "entre gammes" et "dans les gammes" de  $b$  (1).

Si l'hypothèse d'une pente commune  $\beta$  est admissible, on adopte pour estimation de cette pente :

$$\bar{b} = \frac{\sum_{j=1}^k b_j}{k} = \frac{\sum_{j=1}^k S_{xyj}}{k S_{x^2}}$$

$\bar{b}$  a une distribution normale autour de  $\beta$  de variance :

$$\sigma_{\bar{b}}^2 = \frac{\sigma_b^2}{k} = \frac{\sigma_{y/x}^2}{k \sum_i (x_i - \bar{x})^2} = c \sigma_{y/x}^2 \text{ en posant } c = \frac{1}{k \sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

On estime cette variance par  $s_{\bar{b}}^2 = c s_c^2$  qui est basée sur  $\nu_c = k(n-2)$  degrés de liberté et est indépendante en probabilité de  $\bar{b}$  puisqu'elle ne dépend pas des  $b_j$ .

$\sigma_{\bar{b}}$  caractérise la précision de l'estimation de  $\beta$  par  $\bar{b}$  (l'erreur à 95 % sur  $\beta$  est  $\pm 2 \sigma_{\bar{b}}$ ).

### 3/ Comparaison des blancs des droites d'étalonnage une fois vérifiée la constance de leur pente.

Les droites d'étalonnage étant parallèles, comparer leurs ordonnées à l'origine revient à comparer leurs positions et l'on peut procéder à cette comparaison en comparant leurs ordonnées en un point d'abscisse fixée quelconque.

On montre que lorsque les valeurs des abscisses  $x_{ij}$  sont les mêmes pour les différentes droites, c'est la valeur moyenne commune  $\bar{x}$  qui doit être choisie. La comparaison des blancs se ramène donc à la comparaison des ordonnées au point moyen de la gamme. Les ordonnées correspondantes sont alors  $\bar{y}_1, \bar{y}_2, \dots, \bar{y}_k$  et elles ont des distributions normales de moyennes respectivement égales à  $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_k$  ( $\eta_j = \alpha_j + \beta \bar{x}$ ) et de variances  $\sigma_y^2 = \frac{\sigma_{y/x}^2}{n}$  que l'on peut estimer par  $s_y^2 = \frac{s_c^2}{n}$ .

Comparer les blancs ou positions des droites d'étalonnage revient donc à comparer les moyennes de  $k$  variables normales  $\bar{y}_1, \dots, \bar{y}_k$  de même écart-type.

Le procédé de comparaison est alors analogue à celui qui vient d'être décrit pour la comparaison des pentes.

Il consiste à former la "variance entre gammes" de  $\bar{y}$  :

$$s_y'^2 = \frac{\sum_{j=1}^k (\bar{y}_j - \bar{\bar{y}})^2}{k-1} \text{ avec } \bar{\bar{y}} = \frac{\sum_{j=1}^k \bar{y}_j}{k} = \frac{\sum_{i,j} y_{ij}}{n k}$$

moyenne générale des lectures

-----

(1) Un test plus rapide mais moins puissant consiste à former le rapport  $q = \frac{w}{s_b}$  où  $w$  désigne l'étendue des  $b_j$  c'est-à-dire la différence entre le plus grand et le plus petit d'entre eux et à regarder dans les tables des limites du "studentized range" (par exemple : table 29, p. 176 de Pearson and Hartley : Biometrika tables for statisticians, vol I, Cambridge Univ. Press) si la valeur obtenue pour  $q$  est ou non acceptable au risque  $\alpha$  que l'on s'est fixé. Les valeurs des paramètres avec lesquels il faut entrer dans ces tables sont  $k$  pour l'étendue et  $\nu = k(n-2)$  pour l'écart-type.

et à la comparer par le test F avec  $k - 1$  et  $v_c = k(n - 2)$  degrés de liberté à la variance "dans les gammes"  $s_y^2 = \frac{s_c'^2}{n}$  (1).

**B - ESTIMATION DE LA POSITION DE LA DROITE D'ETALONNAGE A ASSO-CIER A UNE SERIE DE DOSAGES -**

**1/ Estimation de la position de la droite d'étalonnage à associer à une série de dosages.**

Comme on l'a précisé dans l'introduction, la pente de la droite est connue grâce à plusieurs gammes d'étalonnage et l'on désire utiliser deux étalons pour fixer sa position.

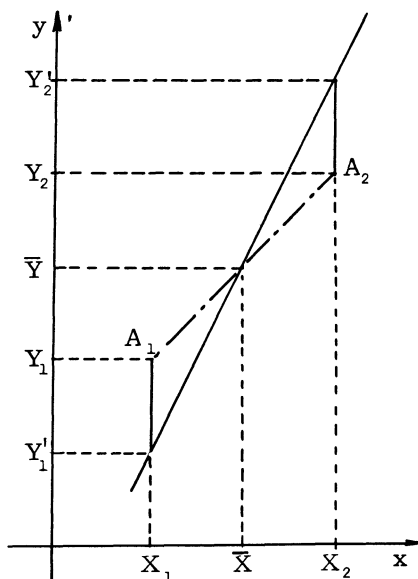
Il s'agit donc d'estimer sur  $n = 2$  résultats, une droite de régression de pente  $\beta$  connue.

La méthode des moindres carrés consiste à déterminer l'ordonnée à l'origine  $a$  de cette droite de telle façon que  $\Omega^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - a - \beta X_i)^2$  (2) soit minimum.

Il vient :

$$\frac{\partial \Omega^2}{\partial a} = - 2 \sum_{i=1}^n (Y_i - a - \beta X_i) = 0$$

soit  $\bar{Y} = a + \beta \bar{X}$  où  $a = \bar{Y} - \beta \bar{X}$  ce qui montre que la droite de régression passe



(1) On peut encore appliquer ici la méthode du "studentized range".

(2) Les résultats obtenus avec les étalons sont désignés par des grandes lettres ( $X_i, Y_i$ ) pour les distinguer de ceux obtenus au cours de l'étude préliminaire.

par le point moyen ( $\bar{X}$ ,  $\bar{Y}$ ) des résultats. Dans le cas présent où  $n = 2$ , on a :

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$$

$$\bar{Y} = \frac{Y_1 + Y_2}{2}$$

On fera donc passer la droite d'étalonnage par le milieu du segment  $A_1A_2$  joignant les points correspondant aux deux étalons. Comme on prend  $\beta = \bar{b}$ , son équation est :  $y' = \bar{Y} + \bar{b}(x - \bar{X})$ . (Cf. fig. page précédente).

## 2/ Contrôle du bon fonctionnement de l'appareillage et de la manipulation.

Il consiste à comparer la variance résiduelle  $s''^2$  autour de la droite D estimée à partir des deux étalons, à l'estimation  $s_c'^2$  de la variance résiduelle calculée dans A) pour savoir si les distances verticales  $|Y_2 - y_2'|$  et  $|Y_1 - y_1'|$  des points  $A_1$  et  $A_2$  à la droite (D) sont compatibles avec la dispersion de la mesure au spectrophotomètre.

On a  $s''^2 = (Y_1 - y_1')^2 + (Y_2 - y_2')^2$  et cette estimation est basée sur  $n - 1 = 1$  degré de liberté puisqu'on estime un paramètre  $a$ .

On peut voir aisément que  $s''^2$  est indépendante en probabilité de  $s_c'^2(1)$ . On est donc amené à appliquer le test F unilatéral avec 1 et  $\nu_c = k(n - 2)$  degrés de liberté au rapport  $\frac{s''^2}{s_c'^2}$  ou, ce qui revient au même, le test t de Student Fisher avec  $k(n - 2)$  degrés de liberté au rapport  $\frac{s''}{s_c'}$ .

On remarquera que :

$$\begin{aligned} s''^2 &= 2(Y_2 - y_2')^2 = 2 [Y_2 - \bar{Y} - \bar{b}(X_2 - \bar{X})]^2 \\ &= \frac{1}{2} [Y_2 - Y_1 - \bar{b}(X_2 - X_1)]^2 \end{aligned}$$

On a donc :

$$\frac{s''}{s_c'} = \frac{Y_2 - Y_1 - \bar{b}(X_2 - X_1)}{s_c' \sqrt{2}}$$

Connaissant  $s_c'$  par l'étude préliminaire A), on peut déduire des tables de t de Student Fisher la limite  $t_{1-\frac{\alpha}{2}} s_c' \sqrt{2}$  que ne doit pas dépasser  $Y_2 - Y_1 - \bar{b}(X_2 - X_1)$  pour que la série de dosages soit considérée comme correcte.

$t_{1-\frac{\alpha}{2}}$  désigne la limite au risque  $\alpha$  (on prendra généralement  $\alpha = 5\%$ ) de t avec  $\nu_c = k(n - 2)$  degrés de liberté. [ La probabilité d'avoir  $t < t_{1-\frac{\alpha}{2}}$  est  $1 - \frac{\alpha}{2}$  et celle d'avoir  $|t| > t_{1-\frac{\alpha}{2}}$  est  $\alpha$  en raison de la symétrie de la distribution de t ].

-----  
 (1) La droite D, donc  $s''^2$ , ne dépend des résultats de l'étude préliminaire que par la donnée de la pente  $\beta = \bar{b}$  qui est, on le sait, indépendante en probabilité de  $s_c'^2$ .



C - ETUDE DE LA PRECISION DE LA METHODE -

1/ Méthode de détermination d'un intervalle de confiance pour la concentration inconnue X.

Le problème peut se schématiser ainsi :

Ayant estimé par des études préliminaires les deux paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  de la droite de régression de  $y$  sur  $x$  ainsi que l'écart-type lié de  $y$  par  $x$ ,  $\sigma_{y/x}$ , déduire de l'observation d'une valeur  $Y$  de la variable aléatoire  $y$  un intervalle de confiance à un niveau  $P$  donné pour la variable certaine  $X$ .

C'est le problème de "l'inversion d'une régression" que l'on résout en examinant d'abord le problème direct suivant :

*Détermination d'un intervalle de probabilité au niveau  $P$  pour les valeurs  $y_x$  observables quand  $x = X$ , à partir de l'estimation  $y'_x = a + bX$  de  $m_{y/x}$ .*

Ce problème est classique dans le cas où  $a$ ,  $b$  et  $s_{y/x}^2$  ont été estimés à partir d'un même échantillon de  $n$  observations :

$y'_x = \bar{y} + b(X - \bar{x})$  combinaison linéaire des deux variables aléatoires normales et indépendantes en probabilité  $\bar{y}$  et  $b$  est une variable normale :

de moyenne  $m_{y/x} = \eta + \beta(x - \bar{x}) = \alpha + \beta x$

et de variance  $\sigma_{y'_x}^2 = \sigma_{\bar{y}}^2 + (X - \bar{x})^2 \sigma_b^2 = \sigma_{y/x}^2 \left[ \frac{1}{n} + \frac{(X - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right]$

La valeur observable  $y_x$  étant une variable normale de moyenne  $m_{y/x}$  de variance  $\sigma_{y/x}^2$ , indépendante en probabilité de  $y'_x$ ,  $y_x - y'_x$  est une variable normale de moyenne nulle, de variance :

$$\sigma_{y_x - y'_x}^2 = \sigma_{y_x}^2 + \sigma_{y'_x}^2 = \sigma_{y/x}^2 \left[ 1 + \frac{1}{n} + \frac{(X - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right]$$

Cette variance peut être estimée par :

$$s_{y_x - y'_x}^2 = s_{y/x}^2 \left[ 1 + \frac{1}{n} + \frac{(X - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right]$$

et  $s_{y_x - y'_x}^2$  est comme  $s_{y/x}^2$  basée sur  $n - 2$  degrés de liberté et indépendante en probabilité de  $y_x - y'_x$  (1).

$T = \frac{y_x - y'_x}{s_{y_x - y'_x}}$  est donc distribuée comme  $t$  de Student Fisher avec  $n - 2$  degrés de liberté.

Ceci permet de définir l'intervalle de probabilité  $(-t_{1-\frac{\alpha}{2}}, t_{1-\frac{\alpha}{2}})$  au niveau  $P = 1 - \alpha$  ou au risque  $\alpha$  pour  $T$  et pour  $y$  l'intervalle de probabilité  $(y_1, y_2)$  avec :

-----

(1) On sait que  $s_{y/x}^2$  est indépendante en probabilité de  $\bar{y}$  et de  $b$ . Elle est donc indépendante en probabilité de  $y'_x$  et naturellement de  $y_x$ .

$$y_1 = y'_x - t_{1-\frac{\alpha}{2}} s'_{y_x - y'_x} = a + bX - t_{1-\frac{\alpha}{2}} s'_{y/x} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(X - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$y_2 = y'_x + t_{1-\frac{\alpha}{2}} s'_{y_x - y'_x} = a + bX + t_{1-\frac{\alpha}{2}} s'_{y/x} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(X - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

Quand  $x$  varie, les points  $(x, y_1)$  et  $(x, y_2)$  décrivent les deux branches  $H_1$  et  $H_2$  d'une hyperbole dont la droite de régression estimée  $D$  constitue le diamètre conjugué des cordes verticales (Cf. fig. 1).

INTERVALLE DE CONFIANCE A 95% POUR X

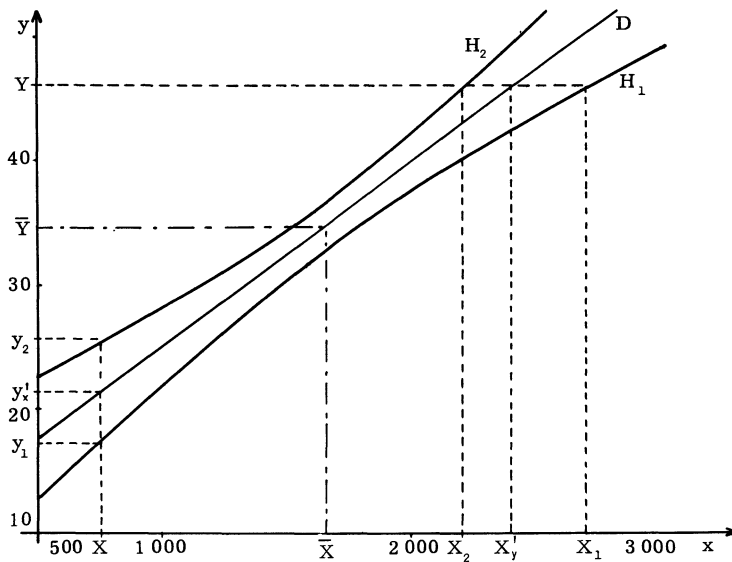


Figure 1 - Méthode en cours d'étude.

Si donc on a observé la valeur  $Y$ , il y a une probabilité  $P$  pour que la valeur  $X$  correspondante soit contenue dans l'intervalle  $X_2, X_1$  délimité par les abscisses des points d'intersection de l'horizontale d'ordonnée  $P$  avec les deux branches d'hyperbole  $H_1$  et  $H_2$ .

Cet intervalle de confiance au niveau  $P$  pour  $X$  a donc une longueur variable avec  $Y$  et n'est pas symétrique par rapport à l'abscisse  $X'_y = \frac{Y - a}{b}$  du point d'intersection de cette même horizontale avec la droite  $D$  que l'on adopte généralement pour estimation de  $X$ .

C'est cette méthode que nous avons adoptée ici. La seule différence avec le problème qui vient d'être résolu réside dans le fait que les paramètres de la droite de dosage et l'écart-type résiduel ont été estimés en deux étapes successives dont la première est l'estimation du coefficient de régression et de l'écart-type résiduel et la deuxième, l'estimation de l'ordonnée d'un point d'abscisse  $\bar{X}$

convenablement choisie de la droite. L'expression de la variance  $\sigma_{y'_x}^2$  de l'ordonnée du point d'abscisse  $x$  de la droite de dosage s'en trouve modifiée comme on va le voir.

2/ Détermination d'un intervalle de probabilité au niveau  $P = 1 - \alpha$  pour les valeurs  $y_x$  observables à partir de l'estimation  $y'_x = \bar{Y} + b(X - \bar{X})$  donnée par la droite de dosage.

a) Loi de probabilité de  $y'_x$

On a  $y'_x = \bar{Y} + b(X - \bar{X})$  et  $\bar{Y}$  moyenne des résultats obtenus avec les deux solutions étalons de la série se trouve, de par sa définition même, indépendant en probabilité des estimations  $\bar{b}$  et  $s'_c$  calculées à partir des résultats de l'étude préliminaire.

On a donc encore :

$$\sigma_{y'_x}^2 = \sigma_{\bar{Y}}^2 + (X - \bar{X})^2 \sigma_b^2$$

mais comme  $\sigma_{\bar{Y}}^2 = \frac{\sigma_{y/x}^2}{2}$  puisque  $\bar{Y}$  est la moyenne des 2 résultats et :

$$\sigma_b^2 = \frac{\sigma_{y/x}^2}{k \sum (x_i - \bar{x})^2} = c \sigma_{y/x}^2$$

$$\sigma_{y'_x}^2 = \sigma_{y/x}^2 \left[ \frac{1}{2} + c(X - \bar{X})^2 \right]$$

D'autre part,  $\bar{Y}$  et  $\bar{b}$  ayant des distributions normales de moyennes  $m_{y/\bar{x}} = \alpha + \beta \bar{X}$  et  $\beta$ ,  $y'_x$  a bien une distribution normale de moyenne  $m_{y/x} = \alpha + \beta X$ .

b) Intervalle de probabilité au niveau  $P = 1 - \alpha$  pour les valeurs observables  $y_x$ .

Le raisonnement est identique à celui que nous avons fait dans 1/.

$y_x - y'_x$  a une distribution normale de moyenne nulle et de variance :

$$\sigma_{y_x - y'_x}^2 = \sigma_{y_x}^2 + \sigma_{y'_x}^2 = \sigma_{y/x}^2 \left[ \frac{3}{2} + c(X - \bar{X})^2 \right]$$

qui peut être estimée par :

$$s_{y_x - y'_x}^2 = s_c^2 \left[ \frac{3}{2} + c(X - \bar{X})^2 \right]$$

$s_{y_x - y'_x}^2$  est comme  $s_c^2$  basée sur  $v_c = k(n - 2)$  degrés de liberté et indépendante en probabilité de  $y_x - y'_x$ .

$\frac{y_x - y'_x}{s_{y_x - y'_x}}$  est donc distribuée comme  $t$  de Student Fisher avec  $k(n - 2)$  degrés de liberté.

On en déduit pour  $y_x$  un intervalle de probabilité ( $y_1, y_2$ ) au niveau  $P = 1 - \alpha$  défini par :

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= y'_x - t_{1-\frac{\alpha}{2}} s'_c \sqrt{\frac{3}{2} + c(X - \bar{X})^2} = \bar{Y} + b(X - \bar{X}) - t_{1-\frac{\alpha}{2}} s'_c \sqrt{\frac{3}{2} + c(X - \bar{X})^2} \\ y_2 &= y'_x + t_{1-\frac{\alpha}{2}} s'_c \sqrt{\frac{3}{2} + c(X - \bar{X})^2} = \bar{Y} + b(X - \bar{X}) + t_{1-\frac{\alpha}{2}} s'_c \sqrt{\frac{3}{2} + c(X - \bar{X})^2} \end{aligned} \right\} (1)$$

où  $t_{1-\frac{\alpha}{2}}$  est la limite fiducielle au niveau  $1 - \frac{\alpha}{2}$  de la variable  $t$  de Student Fisher avec  $\nu_c = k(n-2)$  degrés de liberté.

Les équations (1) définissent encore, quand  $X$  varie, deux branches d'hyperbole  $H_1$  et  $H_2$  dont  $D$  est le diamètre conjugué des cordes verticales (Cf. fig. 1).

3/ Etude de l'intervalle de confiance au niveau  $P$  pour la concentration (ou la teneur) inconnue  $X$  en fonction de la valeur  $Y$  lue au spectrophotomètre.

Cet intervalle de confiance  $X_2 X_1$  se déduit de la valeur  $Y$  et des branches d'hyperbole  $H_2$  et  $H_1$  par le procédé qui a été indiqué dans 1/ (Cf. fig. 1).

a) Choix des concentrations  $X_1$  et  $X_2$  des solutions étalons à joindre à la série de dosages.

On remarque sur les équations (1) que ces concentrations n'interviennent que par leur moyenne  $\bar{X}$ . L'intervalle de probabilité pour  $y_x$  et par suite, l'intervalle de confiance pour  $X$ , sera d'autant plus petit que  $|X - \bar{X}|$  le sera.

Il faut donc choisir les concentrations  $X_1$  et  $X_2$  de telle sorte que leur moyenne  $\bar{X}$  soit au centre du domaine des concentrations à déterminer au cours de la série de dosages considérée.

b) Choix des dosages sur solutions étalons à effectuer dans l'étude préliminaire A).

Comme on l'a déjà souligné, l'intervalle de confiance  $X_2 X_1$  a une longueur variable avec  $Y$  et n'est pas symétrique par rapport à la valeur  $X'_Y = \frac{Y - a}{b} = \frac{Y - \bar{Y} - b\bar{X}}{b}$  abscisse du point d'ordonnée  $Y$  de la droite de dosage. Ceci est dû à la présence du terme  $c(X - \bar{X})^2$  dans les équations (1).

Dans la mesure où dans le domaine de variation de  $x$  auquel on s'intéresse, ce terme est négligeable devant  $3/2$ , les deux branches d'hyperbole  $H_1$  et  $H_2$  peuvent être remplacées par les droites  $(D_1)$  et  $(D_2)$  d'équations :

$$y = \bar{Y} + b(x - \bar{X}) - t_{1-\frac{\alpha}{2}} s'_c \sqrt{\frac{3}{2}} \quad (D_1)$$

$$\text{et} \quad y = \bar{Y} + b(x - \bar{X}) + t_{1-\frac{\alpha}{2}} s'_c \sqrt{\frac{3}{2}} \quad (D_2)$$

On a alors (cf. fig. 2) un intervalle de confiance pour  $X$  dont la longueur est indépendante de la valeur  $Y$  lue au spectrophotomètre et symétrique par rapport à  $X'_Y$ . La demi-longueur de cet intervalle est

$$\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}} s'_c \sqrt{\frac{3}{2}}}{b}$$

Comme  $c = \frac{1}{k \sum (x_i - \bar{X})^2}$  ne dépend que du choix de la gamme d'étalonnage et du nombre de gammes utilisées dans l'étude préliminaire, il est toujours possible de faire en sorte que  $c \text{Max}(x - \bar{X})^2$  puisse être considéré comme négligeable devant  $3/2$ .

Comme  $c$  est  $\sqrt{\frac{3}{2} + c(x - \bar{X})^2}$  qui intervient et que :

$$\sqrt{\frac{3}{2} + c(x - \bar{X})^2} \simeq \sqrt{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{c}{3}(x - \bar{X})^2 \right] \quad (1)$$

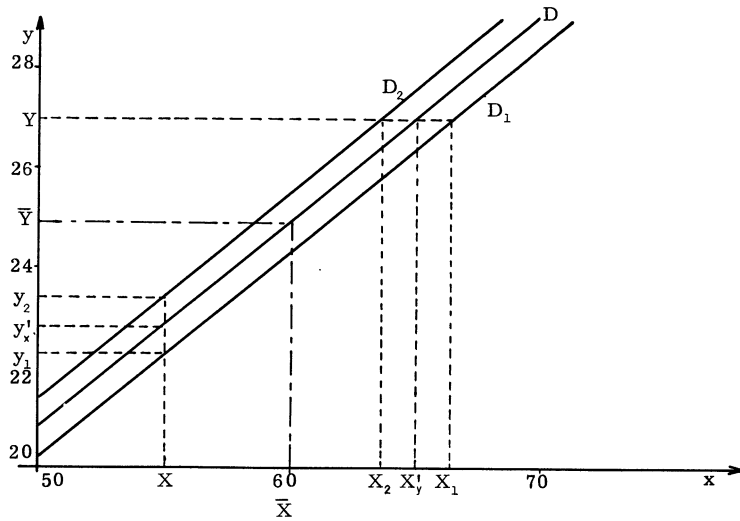


Figure 2 - Dosage du phosphore à 6700°A.

il nous semble que l'on doit faire en sorte que  $\frac{c}{3} (x - \bar{X})^2$  soit au plus égal à 0,10 soit  $c \text{Max} (x - \bar{X})^2 \leq 0,3$ .

On remarquera que dans les expressions de  $\sigma_{y_x}^2$  et  $\sigma_{y_x - y'_x}^2$ , le terme  $c(X - \bar{X})^2$  représente la part due à l'erreur sur la pente de la droite de dosage.

Rendre ce terme négligeable devant 3/2 revient à rendre l'influence de l'erreur sur la détermination de la pente négligeable devant les influences de l'erreur sur la détermination de la position de la droite et de la dispersion de la mesure au spectrophotomètre.

Il nous semble que le principe même de la méthode que nous avons adoptée et qui consiste à estimer la pente de la droite de dosage au moyen de dosages préliminaires, exige qu'il en soit ainsi.

En conclusion :

Les dosages de l'étude préliminaire seront choisis de telle sorte que l'influence de l'erreur sur la détermination de la pente de la droite de dosage soit négligeable devant les influences de la dispersion de la mesure au spectrophotomètre et de l'erreur commise dans la détermination de la position de la droite.

En choisissant le nombre k des séries de gammes d'étalonnage et les concentrations  $x_i$   $i = 1, 2, \dots, n$  de la gamme de telle sorte que

$$\frac{\text{Max} (x - \bar{X})^2}{k \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \leq 0,3,$$

Note de la page précédente.

(1)  $\sqrt{1+x} \simeq 1 + \frac{x}{2}$

la dispersion due à l'erreur sur la détermination de la pente est au plus égale à 10 % de celle due aux autres opérations.

4/ Précision de la méthode de dosage quand la pente de la droite de dosage peut être considérée comme connue exactement.

$\bar{b}$  pouvant être considérée comme égale à la vraie pente  $\beta$ ,

$$X'_Y = \frac{Y - \bar{Y} - \bar{b} \bar{X}}{\bar{b}} = \frac{Y - \bar{Y} - \beta \bar{X}}{\beta}$$

est une variable aléatoire dont la distribution ne dépend que de celles de Y et  $\bar{Y}$  et non de celle de  $\bar{b}$ .

Y et  $\bar{Y}$  sont indépendantes en probabilité, ont des distributions normales :

de moyennes  $m_{Y/X} = \alpha + \beta X$  et  $m_{Y/\bar{X}} = \alpha + \beta \bar{X}$

et de variances  $\sigma_{Y/X}^2$  et  $\frac{\sigma_{Y/\bar{X}}^2}{2}$

L'abscisse  $X'_Y$  du point d'ordonnée Y de la droite de dosage a donc une distribution normale de moyenne X et de variance  $\sigma_{X'_Y} = \frac{\sigma_Y^2 + \sigma_{\bar{Y}}^2}{\beta^2} = \frac{3}{2} \frac{\sigma_{Y/X}^2}{\beta^2}$ . Cette distribution ne dépend pas du choix des solutions étalons ayant permis de préciser la pente et la position de la droite.

On peut donc parler de la précision de l'estimation (sans biais) de X par  $X'_Y$  caractérisée par son écart-type  $\sigma_{X'_Y} = \frac{1}{\beta} \sigma_{Y/X} \sqrt{\frac{3}{2}}$  sans que cette précision soit liée aux détails du mode opératoire utilisé étant entendu que celui-ci satisfait aux conditions définies dans 3/b).

La formule  $\sigma_{X'_Y} = \frac{1}{\beta} \sigma_{Y/X} \sqrt{\frac{3}{2}}$  indique comment cette précision est liée à la précision de la détermination de Y caractérisée par  $\sigma_{Y/X}$ .

Le fait que la loi de probabilité de  $X'_Y$  soit indépendante des détails du mode opératoire utilisé pour déterminer sa valeur permet de procéder sur  $X'$  à tous les problèmes classiques de jugement sur échantillons relativement à la concentration inconnue X, tels que comparaison de deux ou plusieurs valeurs observées  $X'_1, X'_2$ , etc. étant entendu qu'il faudra toutefois disposer d'estimations  $s'_{X'_i}$ , des  $\sigma_{X'_i}$  dont les nombres  $\nu$  de degrés de liberté devront être précisés s'ils sont inférieurs à 30 alors que si  $b$  ne peut être considéré comme égal à  $\beta$ , il est nécessaire pour traiter de tels problèmes de remonter aux valeurs Y correspondant aux  $X'$  donc de connaître les droites de dosage utilisées pour la détermination de chaque  $X'$  et les dispersions  $\sigma_{Y/X}$  correspondantes.

L'écart-type  $\sigma_{X'_i}$  peut être estimé par  $s'_{X'_i} = \frac{1}{b} s'_c \sqrt{\frac{3}{2}}$ ,  $s'^2_{X'_i}$  est une estimation de  $\sigma_{X'_i}^2$ , basée sur  $\nu = k(n-2)$  degrés de liberté. On en déduit un intervalle de confiance au niveau  $P = 1 - \alpha$  pour X centré sur  $X'_Y$  et de demi-longueur  $t_{1-\frac{\alpha}{2}} s'_{X'_i} = t_{1-\frac{\alpha}{2}} \frac{1}{b} s'_c \sqrt{\frac{3}{2}}$  où t est une variable de Student Fisher basée sur  $\nu_c = k(n-2)$  degrés de liberté.

Si la précision de l'estimation de X par  $X'_Y$  n'est pas suffisante, on peut répéter les déterminations de Y et estimer X par la moyenne des valeurs  $X'$  correspondantes.

On remarquera qu'il vaut mieux procéder à des répétitions complètes, c'est-à-dire dans des séries de dosages différentes plutôt qu'à des répétitions partielles, c'est-à-dire au sein d'une même série.

En effet, soit  $h$  le nombre des répétitions.

Dans le cas de répétitions complètes, les  $h$  valeurs  $X'_i$  sont deux à deux indépendantes en probabilité puisqu'il y a répétition des déterminations de  $Y$  et de  $\bar{Y}$  et l'on a  $\sigma_{\bar{X}'}^2 = \frac{1}{h} \sigma_x^2$ , soit  $\sigma_{\bar{X}'} = \frac{1}{\beta} \sigma_{y/x} \sqrt{\frac{3}{2h}}$

Dans le cas de répétitions partielles, soit  $y_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, h$  il y a répétition de la détermination de  $y$  mais non de celle de  $\bar{Y}$

On a donc :

$$\begin{aligned} \bar{X}' &= \frac{1}{h} \sum_{i=1}^h X'_i = \frac{\sum_{i=1}^h (y_i - \bar{Y} - \beta \bar{X})}{h \beta} \\ &= \frac{\bar{y} - \bar{Y} - \beta \bar{X}}{\beta} \end{aligned}$$

et

$$\sigma_{\bar{X}'}^2 = \frac{\sigma_y^2 + \sigma_{\bar{Y}}^2}{\beta^2} = \frac{\sigma_{y/x}^2 \left( \frac{1}{h} + \frac{1}{2} \right)}{\beta^2}$$

soit

$$\sigma_{\bar{X}'} = \frac{1}{\beta} \sigma_{y/x} \sqrt{\frac{1}{h} + \frac{1}{2}} \quad (1)$$

#### D - RECAPITULATION DU MODE D'EMPLOI DE LA METHODE - EXEMPLES D'APPLICATION -

Le tableau I résume le mode d'emploi de la méthode tel qu'il résulte de l'exposé qui précède.

Cette méthode a été utilisée dans de nombreux cas. En voici quelques exemples :

##### 1/ Dosage de l'azote d'un acier en contrôle courant.

Les concentrations  $x$  sont exprimées en  $10^{-6}$  g par  $100 \text{ cm}^3$  de solution et  $100 \text{ cm}^3$  de solution contient 0,30 g de métal. Une concentration de 1 correspond donc à une teneur en azote de  $3,33 \cdot 10^{-4} \%$ .

Le tableau II donne le détail de l'étude préliminaire effectuée sur 4 gammes d'étalonnage comprenant chacune 6 étalons de concentrations variant entre 0 et 50.

On constate que cette étude préliminaire donne une estimation suffisamment précise de la pente de la droite de dosage pour que l'influence de cette erreur sur le résultat du dosage soit négligeable devant les autres causes d'erreur.

-----

(1) En outre, dans le cas de répétitions partielles,  $c \text{Max}(x - \bar{X})^2$  devrait être négligeable, non plus devant  $\frac{3}{2}$  mais devant  $\frac{1}{h} + \frac{1}{2}$ .

La méthode utilisée donne, dans le domaine de teneurs considéré (N % < 0,020 %), la teneur en azote avec une erreur à 95 % de  $\pm 0,0007$  %.

### 2/ Dosage du phosphore d'un acier.

Un dosage spectrophotométrique de phosphore peut se faire à deux longueurs d'onde différentes :

à 6 700 Å on trouve dans une zone où les variations du coefficient d'absorption spécifique sont relativement grandes en fonction des variations de la longueur d'onde ; mais c'est un domaine de bon fonctionnement pour l'appareil utilisé.

à 7 900 Å le coefficient d'absorption spécifique passe par un maximum. Cette zone est donc préférable à la fois du point de vue grandeur et constance de ce coefficient ; mais c'est un domaine extrême pour le fonctionnement correct du spectrophotomètre utilisé.

L'étude de cinq gammes d'étalonnage, à 6 700 Å et 7 900 Å a montré qu'il était préférable de travailler à 6 700 Å avec l'appareil utilisé.

Dans cette étude, les concentrations  $x$  sont encore exprimées en  $10^{-6}$  par  $100 \text{ cm}^3$  et  $100 \text{ cm}^3$  de solution contient 0,1 g de métal. Une concentration de 1 correspond donc à une teneur en phosphore de 0,001 %.

Chaque gamme comprenait  $n = 5$  étalons de concentrations variant de 20 en 20, de 20 jusqu'à 100.

Les principaux résultats sont les suivants :

	à 6 700 Å	à 7 900 Å	
$\bar{b}$	0,4086	0,5864	$\left\{ \begin{array}{l} k = 5 \\ n = 5 \\ \nu_c = 15 \end{array} \right.$
$s'_c$	0,225	0,499	
$s'_b$	0,0016	0,00353	
$c$	$0,5 \cdot 10^{-4}$		
Max $ x - \bar{X} $	60		
$c$ Max $ x - \bar{X} ^2$	0,18		
$s'_x$	0,674	1,042	
$\epsilon_{95\%}$	1,436	2,219	

Dans le domaine de teneurs considérées (P % < 0,12) en travaillant à 6 700 Å, l'erreur à 95 % est de  $\pm 0,0014$  %.

### 3/ Mise au point de méthodes nouvelles.

On peut suivre l'amélioration d'une méthode en cours de mise au point. Les résultats suivants correspondant à la figure 1 montrent que la méthode est inacceptable dans son état actuel car l'influence de l'erreur sur la pente de la droite d'étalonnage peut être négligée.

Les  $x_i$  variant de 500 à 3 000, on a obtenu :

$$\bar{b} = 0,0146 \quad s'_c = 0,665 \quad s'_b = 0,0019$$

$$c = 7,843 \cdot 10^{-6}$$



soit pour

$$\text{Max } [x - \bar{X}] = 2\,000$$

$$\text{c Max } [x - \bar{X}]^2 = 7,843 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 10^6 = 32$$

Remerciements.

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements aux ingénieurs et techniciens du laboratoire de Chimie de l'IRSID et plus particulièrement à MM. Coulobeau et Boulin qui nous ont aidée dans la formulation du problème et ont procédé aux applications pratiques de la méthode qui vient d'être exposée ici.

TABLEAU I

A - ETUDE PRELIMINAIRE SUR k GAMMES D'ETALONNAGE

Tableau des résultats

Concentrations $x_i$	Lectures $y_{ij}$			
	gamme 1	gamme 2	.....	gamme k
1				
2				
.				
.				
n				
Total $\bar{x}$	$\bar{y}_1$	$\bar{y}_2$		$\bar{y}_k$

I - CALCULS POUR CHAQUE GAMME

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{\bar{x}}{n} \\ \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} = \frac{\bar{y}}{n} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum x_i^2 \\ \sum y_i^2 \\ \sum x_i y_i \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - n \bar{x}^2 = A \\ \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - n \bar{y}^2 = B \\ \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y} = C \end{array} \right.$$

$$b = \frac{C}{A} \quad D = b \sum (x_i - \bar{x})^2 = \frac{C^2}{A} \quad E = B - D$$

facultatif :  $a = \bar{y} - b \bar{x} \quad s_{y/x}^2 = \frac{E}{n - 2}$

## II - COMPARAISON DES RESULTATS DES DIFFERENTES GAMMES -

### 1/ Comparaison des variances résiduelles.

Calculer  $\mathcal{E} = \sum_{j=1}^k E_j \quad g = \frac{\text{Plus grand des } E_j}{\mathcal{E}}$

Consulter la table 1 avec k et  $\nu = n - 2$  degrés de liberté.

Si g est inférieur à  $g_5$  ou tout au moins à  $g_{1\%}$ , calculer  $s_c'^2 = \frac{\mathcal{E}}{k(n - 2)}$  et  $s_c'$ .

(Si g dépasse  $g_1$  et même  $g_5$ , revoir les conditions opératoires).

2/ Comparaison des pentes (si les variances résiduelles ne sont pas significativement différentes).

Calculer  $\bar{b} = \frac{\sum_{j=1}^k b_j}{k} \quad S_{b,2} = \sum_{j=1}^k (b_j - \bar{b})^2 = \sum_{j=1}^k b_j^2 - k \bar{b}^2$

$$s_b''^2 = \frac{S_{b,2}}{k - 1}$$

et  $s_b'^2 = \frac{s_c'^2}{A}$

Appliquer le test F de Snédécour avec k - 1 et  $\nu$  degrés de liberté au rapport  $\frac{s_b''^2}{s_b'^2}$

Si les pentes ne sont pas significativement différentes au risque 5 %, calculer :

$$c = \frac{1}{k A} \quad \text{et facultativement} \quad s_b'^2 = \frac{s_c'^2}{c} = \frac{s_b''^2}{k}$$

et  $s_b'$

(Si les pentes sont significativement différentes, revoir les conditions opératoires).

### 3/ Comparaison des blancs (facultatif)

(Si les pentes ne sont pas significativement différentes).

Calculer  $\bar{y} = \frac{\sum_{j=1}^k \bar{y}_j}{k} \quad S_{y,2} = \sum_{j=1}^k (\bar{y}_j - \bar{y})^2 = \sum_{j=1}^k \bar{y}_j^2 - k \bar{y}^2$

$$s_y''^2 = \frac{S_{y,2}}{k - 1}$$

et  $s_y'^2 = \frac{s_c'^2}{n}$

Appliquer le test F de Snédécour avec k - 1 et  $\nu_c$  degrés de liberté au rapport :

$$\frac{s''^2_{\bar{y}}}{s'^2_{\bar{y}}}$$

### III - JUGEMENT SUR LA METHODE -

1/ Est-on dans de bonnes conditions pour un dosage spectrophotométrique ? (précision du dosage indépendante de la concentration ou teneur à estimer).

Pour que la réponse soit "oui", il faut que l'on ait :

$$c \text{ Max } (x - \bar{X})^2 \leq 0,3$$

$\bar{X}$  : centre du domaine des concentrations à déterminer dans une même série de dosages.

Si non, il faut augmenter le nombre k des gammes d'étalonnage ou le nombre n des étalons de la gamme ou modifier les conditions opératoires.

2/ Quelle est la précision du dosage ? (Si la réponse à 1/ est "oui")

La concentration ou teneur vraie a une probabilité  $P = 1 - \alpha$  de différer de la valeur trouvée de moins de :

$$\pm t_{\nu_c, 1-\frac{\alpha}{2}} s'_x, \text{ avec } s'_x = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{s'_c}{b}$$

$t_{\nu_c, 1-\frac{\alpha}{2}}$  est la limite fiducielle au niveau  $1 - \frac{\alpha}{2}$  (au risque  $\frac{\alpha}{2}$ ) de la variable t de Student Fisher avec  $\nu_c$  degrés de liberté.

$$\mathcal{E}_p = t_{\nu_c, 1-\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{s'_c}{b} \text{ est l'erreur au niveau } P \text{ attachée au dosage.}$$

Si on fait h répétitions de la mesure dans des séries différentes et qu'on prend la moyenne des résultats, on a :

$$\mathcal{E}_p = t_{\nu_c, 1-\frac{\alpha}{2}} \frac{s'_c}{b} \sqrt{\frac{3}{2h}}$$

tandis que si les répétitions ont lieu au sein d'une même série, on a seulement :

$$\mathcal{E}_p = t_{\nu_c, 1-\frac{\alpha}{2}} \frac{s'_c}{b} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{h}}$$

### B - EXECUTION D'UNE SERIE DE DOSAGES

1/ Détermination de la droite de dosage.

Introduire dans la série de dosages deux étalons tels que la moyenne de leurs concentrations soit au milieu du domaine des concentrations à déterminer.

Soient  $X_1$  et  $X_2$  ces concentrations,  $Y_1$  et  $Y_2$  les lectures correspondantes.

La droite de dosage est la droite de pente  $\bar{b}$  passant par le point de coordonnées :

$$\begin{cases} \bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \\ \bar{Y} = \frac{Y_1 + Y_2}{2} \end{cases}$$

sous réserve que le test décrit ci-dessous donne un résultat satisfaisant.

2/ Test de la correction de la manipulation.

Calculer

$$Y_2 - Y_1 - \bar{b}(X_2 - X_1)$$

$$Y_2 - Y_1 - \bar{b}(X_2 - X_1)$$

$$T = \frac{Y_2 - Y_1 - \bar{b}(X_2 - X_1)}{s'_c \sqrt{2}}$$

Appliquer à T le test t de Student Fisher avec  $\nu_c$  degrés de liberté.

TABLEAU II

I - DOSAGE DE L'AZOTE D'UN ACIER EN CONTROLE COURANT -

Les concentrations x exprimées en  $10^{-6}$  g par  $100 \text{ cm}^3$  de solution sont relatives à 0,3 g de métal. Une concentration de 1 correspond donc à une teneur en azote de  $3,33 \cdot 10^{-4} \%$ .

Etude préliminaire sur 4 gammes d'étalonnage

1/ Tableau des résultats.

$x_i$	Lectures $y_{ij}$				Total
	gamme 1	gamme 2	gamme 3	gamme 4	
0	17,1	16,7	19	17	
10	33,2	32	33,8	33,1	
20	53,1	49,1	53,2	51	
30	69,2	66,5	71,2	67,1	
40	81,0	83	87	86	
50	100	100	101	102	
$\bar{x} = 25$	$\bar{y} = 58,93$	57,88	60,87	59,37	236,85
b	1,64	1,677	1,679	1,714	6,710
a	17,93	15,96	18,895	16,52	
E	18,276	2,00	12,132	1,672	34,080
$s_{y/x}^2$	4,569	0,50	3,033	0,418	

## 2/ Comparaison des gammes.

$$n = 6$$

$$k = 4$$

### a) Variances résiduelles.

$$g = \frac{18,276}{34,080} = 0,536 \quad \begin{array}{l} k = 4 \\ v = 4 \end{array}$$

$$g < g_5 = 0,6287$$

Les variances résiduelles ne sont pas significativement différentes.

$$s_c^{12} = \frac{34,080}{16} = 2,032$$

$$s_c' = 1,426 \quad v_c = 16$$

### b) Pentes

$$\bar{b} = \frac{6,710}{4} = 1,6775$$

$$S_{b^2} = 0,002741$$

$$s_b^{112} = \frac{0,002741}{3} = 9,137 \cdot 10^{-4}$$

$$A = \sum (x_i - \bar{x})^2 = 1750$$

$$s_b^{12} = \frac{2,032}{1750} = 11,612 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{s_b^{112}}{s_b^{12}} = 0,79$$

Limite au risque 5 % de F avec 3 et 16 degrés de lib. : 3,24. Les pentes ne sont pas significativement différentes.

$$c = 0,454 \cdot 10^{-4}$$

$$s_b' = 0,1704$$

### c) Comparaison des blancs.

$$\bar{y} = \frac{236,85}{4} = 59,2125$$

$$S_{\bar{y}^2} = 4,5945$$

$$s_y^{112} = \frac{4,5945}{3} = 1,5315$$

$$s_y^{12} = \frac{2,032}{6} = 0,3386$$

$$\frac{s''_{\bar{y}}^2}{s'^2_{\bar{y}}} = \frac{1,5315}{0,3386} = 4,52 > 3,24$$

Les positions des droites sont significativement différentes.

3/ Jugement sur la méthode.

a)  $\bar{X} = 25$

$$\text{Max } |x - \bar{X}| = 30 \quad \text{Max } |x - \bar{X}|^2 = 900$$

$$c \text{ Max } |x - \bar{X}|^2 = 0,05 < 0,3$$

L'erreur due à l'estimation de la pente de la droite de dosage par  $\bar{b} = 1,6775$  peut être négligée.

b) Précision du dosage.

$$s'_{x'} = 1,04$$

L'erreur à 95 % est :

$$\mathcal{E}_{95\%} = \pm 2,12 \cdot 1,04 = \pm 2,205$$

TABLE 1 (1)

v \ k	2		3		4		5		6	
	g <sub>5</sub>	g <sub>1</sub>	g <sub>5</sub>	g <sub>1</sub>	g <sub>5</sub>	g <sub>1</sub>	g <sub>5</sub>	g <sub>1</sub>	g <sub>5</sub>	g <sub>1</sub>
2	0,9750	0,9950	0,9392	0,9774	0,9057	0,9586	0,8772	0,9373	0,8534	0,9172
3	0,8709	0,9423	0,7977	0,8831	0,7457	0,8335	0,7071	0,7933	0,6771	0,7606
4	0,7679	0,8643	0,6841	0,7814	0,6287	0,7212	0,5895	0,6761	0,5598	0,6410
5	0,6838	0,7885	0,5981	0,6957	0,5441	0,6329	0,5065	0,5875	0,4783	0,5531
6	0,6161	0,7218	0,5321	0,6258	0,4803	0,5635	0,4447	0,5195	0,4184	0,4866
7	0,5612	0,6644	0,4800	0,5685	0,4307	0,5080	0,3974	0,4659	0,3726	0,4347
8	0,5157	0,6152	0,4377	0,5209	0,3910	0,4627	0,3595	0,4226	0,3362	0,3932

COMPARAISON DES VARIANCES PAR LE TEST DE COCHRAN

Limites g<sub>5</sub> et g<sub>1</sub> aux risques 5 % et 1 %

$$de \ g = \frac{\text{Max } s'^2_j}{\sum_{j=1}^k s'^2_j}$$

s'^2<sub>j</sub> est basée sur v degrés de liberté (2)

(1) Table extraite des tables 15. 1 et 15. 2 de "Technics of statistical Analysis" Statistical Research Group, Columbia University - Mac Graw-Hill - New-York, 1947 (pp. 390, 391).

(2) Ici v = n - 2 n étant le nombre des étalons de la gamme.