Métrologie
Chimiométrie

TESTS STATISTIQUES

I) Quelques définitions

I-1) Hypothèse nulle

H_0 hypothèse testée susceptible d'être rejetée

I-2) Notion de risque d'erreur

		Etat réel de H_0	
		Exacte	Fausse
Décision prise	Rejet de H_0	Décision erronée Risque de probabilité α Risque "fournisseur" *Risque de première espèce*	Décision correcte Probabilité 1- β *Puissance du test statistique*
	Acceptation de H_0	Décision correcte Probabilité 1- α *Niveau de confiance du test*	Décision erronée Risque de probabilité β Risque "client" *Risque de deuxième espèce*

I-3) Test unilatéraux, tests bilatéraux

a>b ou a<b tests unilatéraux

a=b ou a≠b tests bilatéraux

I) Quelques définitions

I-4) Pratique des tests statistiques

a)Choix d'une hypothèse nulle (H_0).

b)Choix d'un seuil de risque pour cette hypothèse.

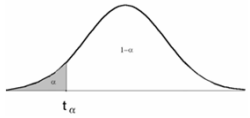
c)Calcul d'une variable de décision.

d)Détermination de la loi statistique suivie par la variable de décision.

e)Détermination du domaine d'acceptation du test.

Limité par les fractiles de la loi de probabilité pour le risque choisi.

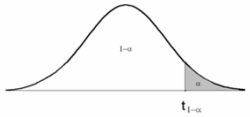
Fractile inférieur t_α $P(X \le t_\alpha) = \alpha$ $P(X \ge t_\alpha) = 1 - \alpha$



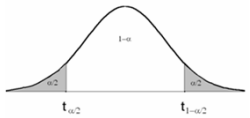
I) Quelques définitions

e)Détermination du domaine d'acceptation du test (suite)

Fractile supérieur $t_{1-\alpha}$ $P(X \ge t_{1-\alpha}) = \alpha$ $P(X \le t_{1-\alpha}) = 1 - \alpha$



Fractile symétriques

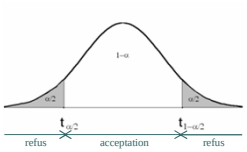


I) Quelques définitions

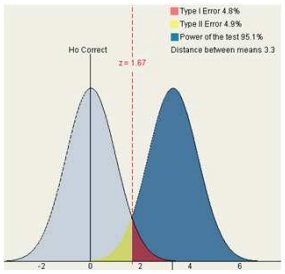
I-4) Pratique des tests statistiques (suite)

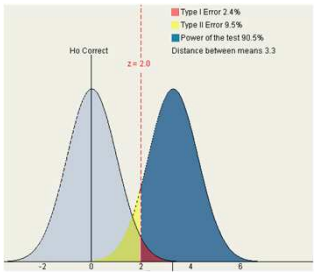
f)Placer la variable de décision par rapport à ce domaine d'acceptation.

g)Conclure sur l'acceptation ou le refus de l'hypothèse nulle



II) Choix du risque α





III) Tests utilisés

III-1) Test de student

III-1-1) Comparaison d'un paramètre (moyenne ou autre) à une valeur fixe M.

$$d = |m - M|$$

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad \text{ou} \qquad s_m = s$$

Calcul des degrés de liberté

Choix du seuil de risque α

Variable de décision

$$\frac{d}{s_m} \qquad \text{Si } \frac{d}{s_m} \rangle t_{(dl,\alpha)} \; m \neq M \qquad \text{Si } \frac{d}{s_m} \leq t_{(dl,\alpha)} \; m = M$$

III) Tests utilisés

III-1) Test de student

III-1-1) Comparaison d'un paramètre (moyenne ou autre) à une valeur fixe M (suite)

Une méthode de détermination de la sélénourée dans l'eau a permis d'obtenir les résultats suivants pour un échantillon ayant été additionné de 50,0 $ng.ml^{-1}$:

50,4 $ng.ml^{-1}$; 50,7 $ng.ml^{-1}$; 49,1 $ng.ml^{-1}$; 49,0 $ng.ml^{-1}$; 51,1 $ng.ml^{-1}$

Cette méthode présente-t-elle une erreur systématique ?

III) Tests utilisés

III-1) Test de student (suite)

III-1-2) Comparaison de deux paramètres (moyennes ou autres) entre eux.

$d = |m_1 - m_2|$

℘ comparaison de 2 moyennes et $s_1 \approx s_2$ $\quad s_d = \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)\left(\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2}\right)}$

et $ddl = n_1 + n_2 - 2$

℘ comparaison de 2 moyennes et $s_1 \neq s_2$ $\quad s_d = \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}$ et $ddl = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1-1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2-1)}\right)}$

℘ comparaison de 2 paramètres n'étant pas des moyennes $\quad s_d = \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$

III) Tests utilisés

III-1) Test de student (suite)

III-1-2) Comparaison de deux paramètres (moyennes ou autres) entre eux (suite).

Calcul des degrés de liberté

Choix du seuil de risque α

Variable de décision

$\frac{d}{s_d}$

Si $\frac{d}{s_d} \rangle t_{(dl,\alpha)}$ $m_1 \neq m_2$ $\qquad$ Si $\frac{d}{s_d} \leq t_{(dl,\alpha)}$ $m_1 = m_2$

III) Tests utilisés

III-1) Test de student (suite)

III-1-2) Comparaison de deux paramètres (moyennes ou autres) entre eux (suite).

Dans le cadre du dosage de l'étain dans les aliments, les échantillons ont été chauffés sous reflux dans de l'acide chlorhydrique pendant deux durées différentes : 30 et 70 minutes.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Durée de reflux (min)	Teneur en étain ($mg.kg^{-1}$)
30	55, 57, 59, 56, 56, 59
70	57, 55, 58, 59, 59, 59, 56

La teneur en étain est-elle significativement différente en fonction de la durée du reflux ?

III) Tests utilisés

III-2) Test de Fischer Snedecor (comparaison de deux variances)

Variable de décision $\quad F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \geq 1$

Si $F \geq \mathcal{F}(dl_1, dl_2, \alpha)$ alors $\quad s_1^2 > s_2^2$

Exemple

Une méthode est proposée pour déterminer la DCO (demande chimique en oxygène) d'eaux résiduelles comparée avec la méthode standard.

Résultats obtenus :

	moyenne ($mg.l^{-1}$)	écart-type ($mg.l^{-1}$)
Méthode standard	72	3,31
Méthode proposée	72	2,12

8 déterminations ont été faites pour chaque méthode.

La méthode proposée est-elle plus fidèle que la méthode standard ?

III) Tests utilisés

III-3) Test de Cochran (comparaison de plusieurs variances)

Variable de décision

Si C< $\mathcal{C}$ (n, k, α) variance maximale non significativement différente des autres variances.

$$C = \frac{s^2_{max}}{\sum_{i=1}^{k} s_i^2}$$ s^2_{max} variance max et k nombre de groupes

III) Tests utilisés

III-4) Analyse de variance à un facteur contrôlé : ANOVA (comparaison de plusieurs moyennes)

III-4-1) Principe du test

Comparaison de moyennes

Différenciation en fonction d'un facteur discriminant??

Partage de l'échantillon en groupes

Test de Fisher sur variances inter et intragroupes

III) Tests utilisés

III-4-2) Calcul des différentes variances

III-4-2-1) Variance intra-groupe

Calcul de la variance de chaque groupe

$$s_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_j} (x_{ij} - \overline{x}_j)^2}{n_j - 1}$$

Homogénéité des variances (test de Cochran)

Calcul de la variance intra-groupe (variance de répétabilité)

$$SCE_{INTRA} = \sum_{j=1}^{k} \left[(n_j - 1).s_j^2\right] = \sum_{j=1}^{k} \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ij} - \overline{x}_j)^2$$

$$V_{INTRA} = s_r^2 = \frac{SCE_{INTRA}}{N - k}$$

III) Tests utilisés

III-4-2-2) Variance inter-groupe

$$SCE_{INTER} = \sum_{j=1}^{k} n_j.(\overline{x}_j - \overline{\overline{x}})^2$$

$$V_{INTER} = \frac{SCE_{INTER}}{k - 1}$$

Vérification de l'égalité des moyennes (test de Fisher)

$$F = \frac{V_{INTER}}{V_{INTRA}}$$

si F≥$\mathcal{F}$(k-1,N-k,α) le facteur considéré initialement est un facteur discriminant

III) Tests utilisés

III-4-2-3) Variance totale

$$SCE_T = \sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}(x_{ij} - \bar{\bar{x}})^2$$

$$V_T = \frac{SCE_T}{N-1}$$

III-4-2-4) Relations entre ces trois variances

Origine	SCE	Degrés de liberté	Variances
Intra-groupes	SCE_{INTRA}	N-k	V_{INTRA}
Inter-groupes	SCE_{INTER}	k-1	V_{INTER}
Totale	SCE_T	N-1	V_T
	Additifs	Additifs	Non additives

III) Tests utilisés

III-4-2-5) Variance liée au facteur discriminant (V_A variance inter-laboratoire), variance de reproductibilité (V_R)

$$V_{INTER} = V_{INTRA} + \bar{n}\, V_A$$

$$\bar{n} = \frac{1}{k-1}\left(N - \frac{\sum_{j=1}^{k} n_j^2}{N}\right)$$

$$V_A = s_g^2 = \frac{V_{INTER} - V_{INTRA}}{\bar{n}}$$

$$s_R^2 = V_R = s_r^2 + s_g^2 = V_{INTRA} + V_A = V_{INTRA} + \frac{V_{INTER} - V_{INTRA}}{\bar{n}}$$

Métrologie
Chimiométrie

TESTS STATISTIQUES