

TP N° 5: Traitement statistique des données expérimentales (Calcul de la moyenne, écart-type, CV, test de Grubbs)

■ Test de Grubbs

Application en spectrophotométrie UV-Visible

□ Objectifs du TP

- Comprendre le **principe du test de Grubbs**
- Détecter une **valeur aberrante** dans une série de mesures UV-Visible
- Appliquer le test sur des **données expérimentales**
- Décider de la **conservation ou du rejet** d'une mesure

- Rappel théorique

En spectrophotométrie UV-Visible, plusieurs mesures d'absorbance sont réalisées pour un même échantillon.

Certaines valeurs peuvent être **aberrantes** (erreur de pipetage, bulle d'air, défaut instrumental...).

□ Le **test de Grubbs** permet de vérifier statistiquement si une valeur est aberrante.

Conditions d'application

- Série de mesures **quantitatives**
- Distribution **normale**
- **Une seule valeur suspecte** à la fois
- Nombre de mesures : **$n \geq 3$**

Formule du test de Grubbs

$$G = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s}$$

Avec :

- x_i : valeur suspecte
- \bar{x} : moyenne des mesures
- s : écart-type expérimental

- G : statistique de Grubbs

□ La valeur calculée G_{calc} est comparée à la valeur critique G_{crit} (table de Grubbs).

- Données expérimentales (UV-Visible)

Mesure de l'absorbance d'une solution à $\lambda = 430 \text{ nm}$:

N°	Absorbance
1	0,421
2	0,424
3	0,419
4	0,422
5	0,438

La valeur **0,438** semble suspecte.

⇒ Exploitation des résultats

1 ; Calcul de la moyenne

$$\bar{x} = \frac{0,421 + 0,424 + 0,419 + 0,422 + 0,438}{5}$$

$$\bar{x} = 0,4248$$

2 . Calcul de l'écart-type

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

$$s = 0,0075$$

3. Calcul du test de Grubbs

Valeur suspecte : $x_i = 0,438$

$$G_{\text{calc}} = \frac{|0,438 - 0,4248|}{0,0075}$$

$$G_{\text{calc}} = 1,76$$

4. Comparaison avec la valeur critique

- Nombre de mesures : $n = 5$
- Niveau de confiance : **95 %** ou (α : niveau de signification (souvent **0,05**))
- Valeur tabulée :

$$G_{\text{crit}} = 1,67$$

من الأفضل أن تعطى هذه القيمة مباشرة للطلبة دون حسابها حتى تتم المقارنة

- **Décision**

$$G_{\text{calc}} = 1,76 > G_{\text{crit}} = 1,67$$

- La valeur 0,438 est aberrante
- Elle doit être rejetée

Rappel important :

- Si $G_{\text{calc}} > G_{\text{crit}}$ → valeur aberrante
- Si $G_{\text{calc}} < G_{\text{crit}}$ → valeur conservée

Conclusion

- Le test de Grubbs permet d'éliminer objectivement une mesure erronée
- Après rejet, les paramètres statistiques (moyenne, écart-type, LOD, LOQ...) doivent être **recalculés**
- Ce test améliore la **fiabilité** des résultats UV-Visible

- **Questions possibles de TP**

1. Pourquoi ne peut-on tester qu'une seule valeur aberrante à la fois ?
2. Que se passe-t-il si $G_{\text{calc}} < G_{\text{crit}}$?
3. Peut-on appliquer le test de Grubbs pour $n = 2$?
4. Quel lien entre test de Grubbs et fidélité ?

1. Pourquoi ne peut-on tester qu'une seule valeur aberrante à la fois ?

Le test de Grubbs est conçu pour détecter **une seule valeur aberrante** dans une série de mesures.

- La présence de **plusieurs valeurs aberrantes** fausse la moyenne et l'écart-type, ce qui rend le test non fiable.
- Après le rejet éventuel d'une valeur, le test peut être **réappliqué** sur la nouvelle série.
- Conclusion** : on teste une valeur à la fois pour préserver la validité statistique du test.

1. Que se passe-t-il si $G_{\text{calc}} < G_{\text{crit}}$?

Si :

$$G_{\text{calc}} < G_{\text{crit}}$$

-la valeur suspecte **n'est pas considérée comme aberrante**

- elle est **conservée** dans la série de mesures
- aucune valeur n'est rejetée
- Conclusion** : la dispersion observée est compatible avec les fluctuations normales de la méthode.

3. Peut-on appliquer le test de Grubbs pour $n = 2$?

Non, le test de Grubbs n'est **pas applicable** pour $n = 2$.

- Avec seulement deux mesures :
 - l'écart-type n'est pas statistiquement représentatif
 - il est impossible d'identifier une valeur aberrante
- Condition minimale** :

$$n \geq 3$$

4. Quel lien entre le test de Grubbs et la fidélité ?

La **fidélité** traduit la **dispersion** des résultats (répétabilité).

- Une valeur aberrante **augmente artificiellement l'écart-type**, ce qui :
 - dégrade la fidélité apparente de la méthode
 - donne une image fautive de la répétabilité
- Le test de Grubbs permet donc :
 - d'éliminer une mesure erronée

- d'obtenir une estimation plus réaliste de la fidélité

□ **Conclusion** : le test de Grubbs contribue à une **évaluation correcte de la fidélité**.

Phrase type examen (très utile) :

Le test de Grubbs permet de détecter et d'éliminer une valeur aberrante afin d'améliorer l'estimation de la fidélité d'une méthode analytique.