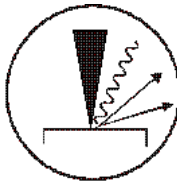


GN  
MEBA



GRUPEMENT NATIONAL DE  
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE  
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

Réunion GN-MEBA 8-9 décembre 2005

# Notions de statistiques appliquées à la microanalyse

**J. Ruste**

**EDF R&D**

*Département Matériaux et Mécanique des Composants*

**Les Renardières**



**Indiquer la  
précision de ses résultats  
(« intervalle de confiance »)**

**Vérifier la qualité de ses  
analyses et trier les  
comptages, éliminer des  
valeurs aberrantes**

**Intérêts des techniques de  
calculs statistiques en  
microanalyse ?**

**Rechercher les meilleures  
conditions expérimentales**

- temps de comptage
- limite de détection
- etc.

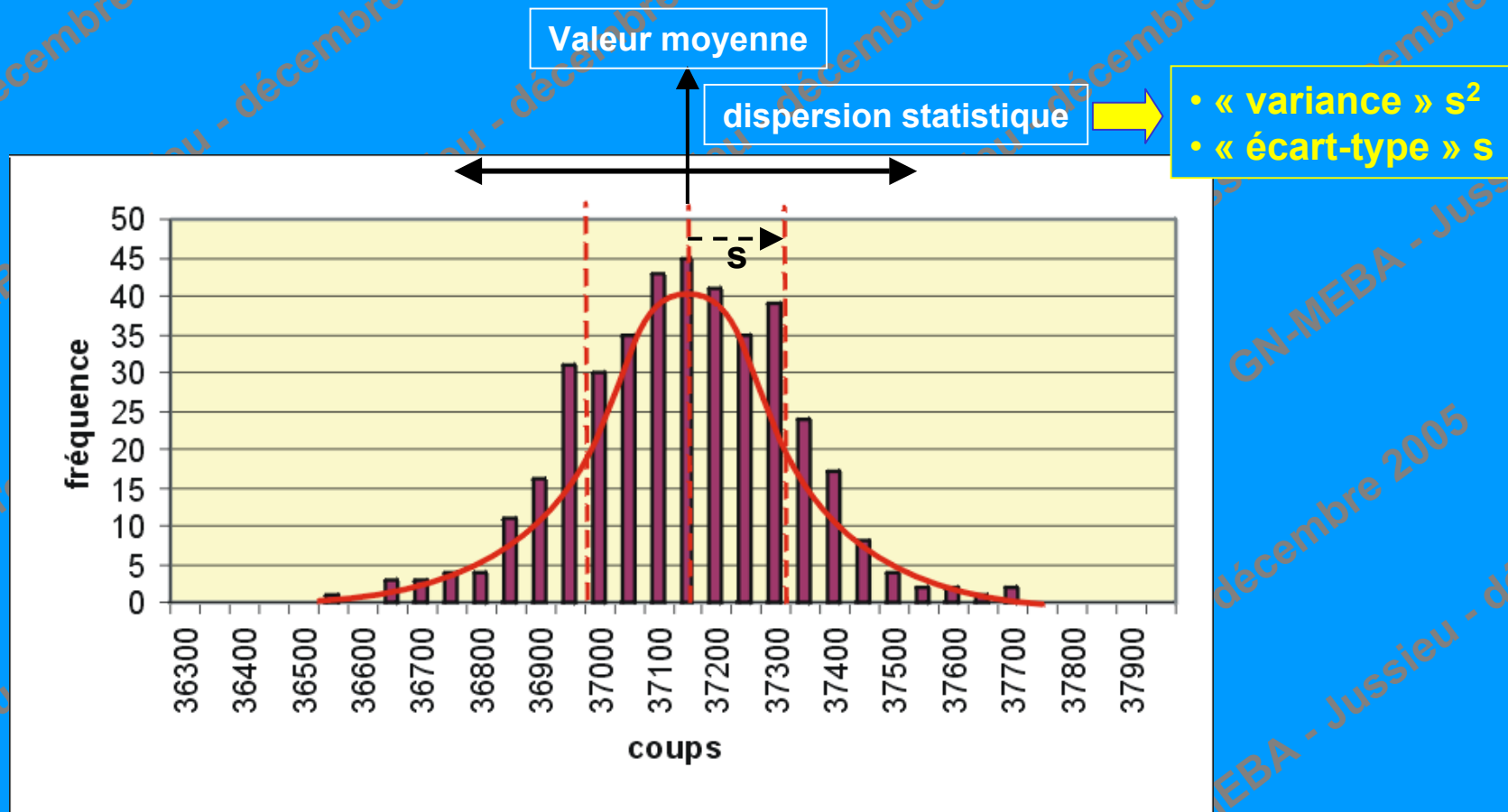
**Comparer des analyses  
entre elles**

## I – Précision des analyses

Les principales émissions observées en microanalyse (et en MEB)

- l'émission X
  - les émissions électroniques
- présentent une dispersion statistique naturelle

*Les intensités mesurées présentent un caractère aléatoire mais dispersées autour d'une valeur moyenne*



## Les émissions caractéristiques suivent la statistique de Poisson

Cette statistique concerne une distribution aléatoire d'évènements localisés et en faible quantité :

- succession d'éclairs lors d'un orage,
- désintégration d'atomes radioactifs,
- émission de rayons X, d'électrons secondaires etc...

*le nombre d'évènements ne pouvant qu'être entier ou nul..*

### définition mathématique :

Si pour une période donnée, on a observé un nombre moyen d'évènements  $\mu$ , la probabilité d'obtenir pour une même période une valeur  $x$  (entière) est donnée par :

$$P(x) = \frac{\mu^x \cdot e^{-\mu}}{x!}$$

Dans la distribution de Poisson la variance est égale à la moyenne !

$$s^2 = \mu \quad \Rightarrow \quad s = \sqrt{\mu}$$

**Exemple d'une statistique poissonnienne :**  
**La microscopie électronique à balayage : amélioration du rapport signal-sur-bruit (RSB)**

**Origine du « bruit » :**  
*l'émission électronique secondaire suit une statistique de Poisson*

95% du signal :

$$N \pm 2\sqrt{N} (\sigma = \sqrt{N}) \Rightarrow \text{RSB} = \frac{N}{\sqrt{N}} = \sqrt{N}$$

**Conséquence : l'image est « bruitée »**

→ variations locales et aléatoires de l'émission électronique



**Observation d'une  
surface de rupture  
d'un acier  
en « balayage » rapide  
(mode TV)**

pour améliorer la qualité de l'image en augmentant le RSB :

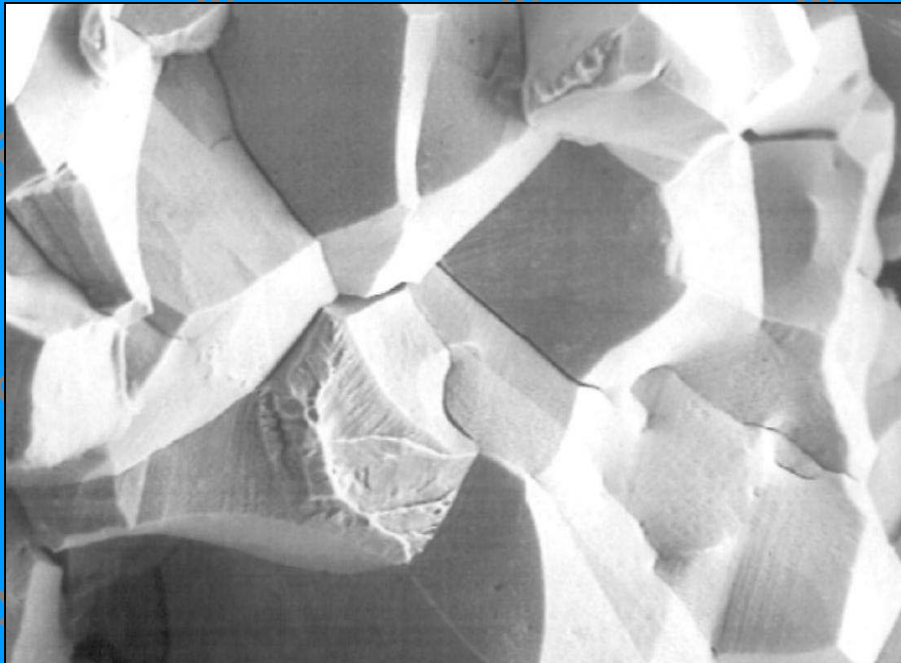
**mode « image analogique »**

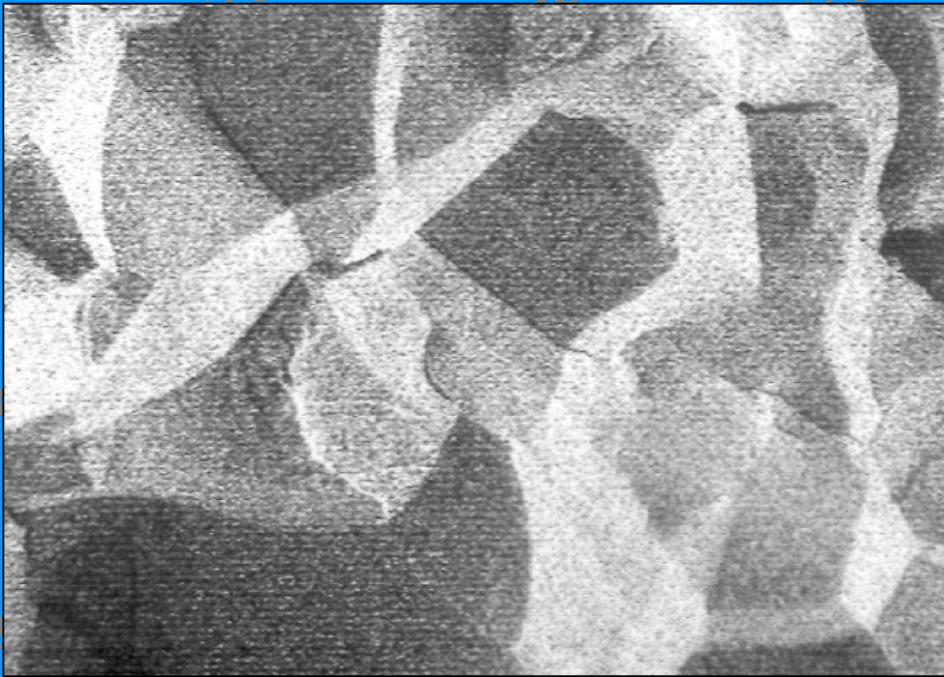
- augmenter l'intensité du faisceau incident
- diminuer la vitesse de balayage

**mode « image numérique »**

accumulation des images en balayage rapide dans la mémoire d'écran :

**Accumulation de 16 images rapides :  
amélioration du rapport  
« signal-sur-bruit » d'un  
facteur 4**

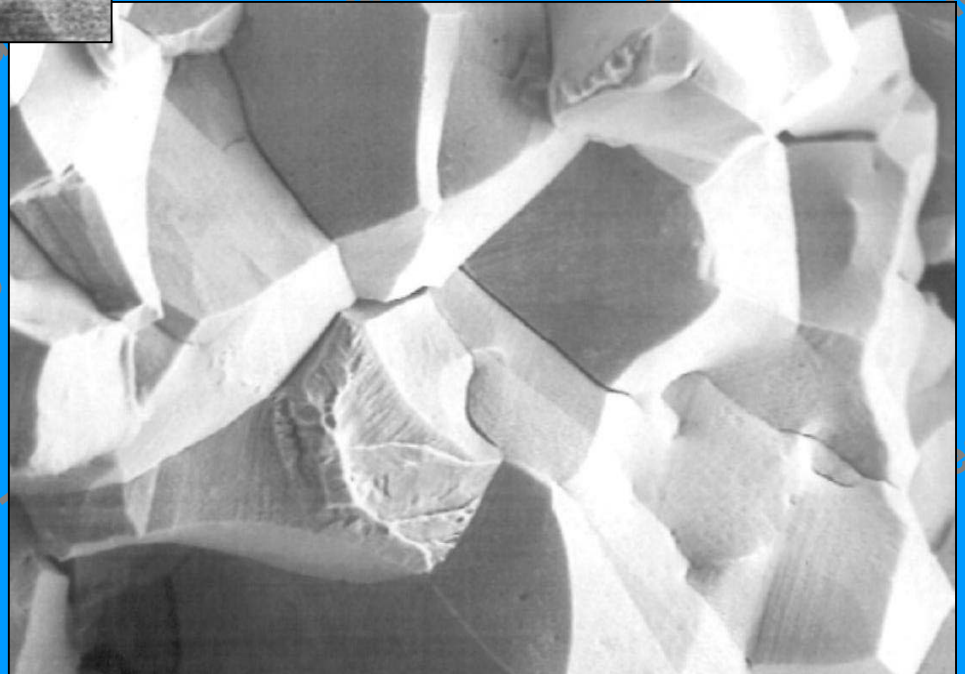




## Comparaison

Image en balayage rapide  
sans accumulation

accumulation de 16  
images en balayage rapide  
(RSB amélioré par 4)



## Application pratique :

### 1) Pour un comptage

$I$  : intensité mesurée (en c/s)  
 $t$  : temps de comptage



$$N = I.t$$

« comptage mesuré »

variance :  $N$   $\longrightarrow$  écart-type :  $\sqrt{N}$

La valeur « vraie »  $\mu$  du comptage (inconnue) est comprise entre deux bornes (« intervalle de confiance ») qui dépendent de la dispersion statistique et du « seuil de confiance », c'est à dire de la probabilité de trouver la valeur vraie entre ces 2 bornes :

L'intervalle de confiance est :

$$N - 1,96\sqrt{N} \leq \bar{N} \leq N + 1,96\sqrt{N} \quad \text{au seuil de confiance de 95\%}$$

$$N - 2,58\sqrt{N} \leq \bar{N} \leq N + 2,58\sqrt{N} \quad \text{au seuil de confiance de 99\%}$$

## 2) Pour quelques comptages (<5)

$$N_1, N_2, \dots, N_p$$

valeur moyenne :  
(moyenne arithmétique)

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^p N_i}{p}$$

variance : ☠

## 3) Pour un nombre de comptages >10

la loi de Poisson tend vers une loi normale (ou de Gauss-Laplace)...

fonction de distribution  
de la probabilité

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right]$$

☒ : valeur moyenne

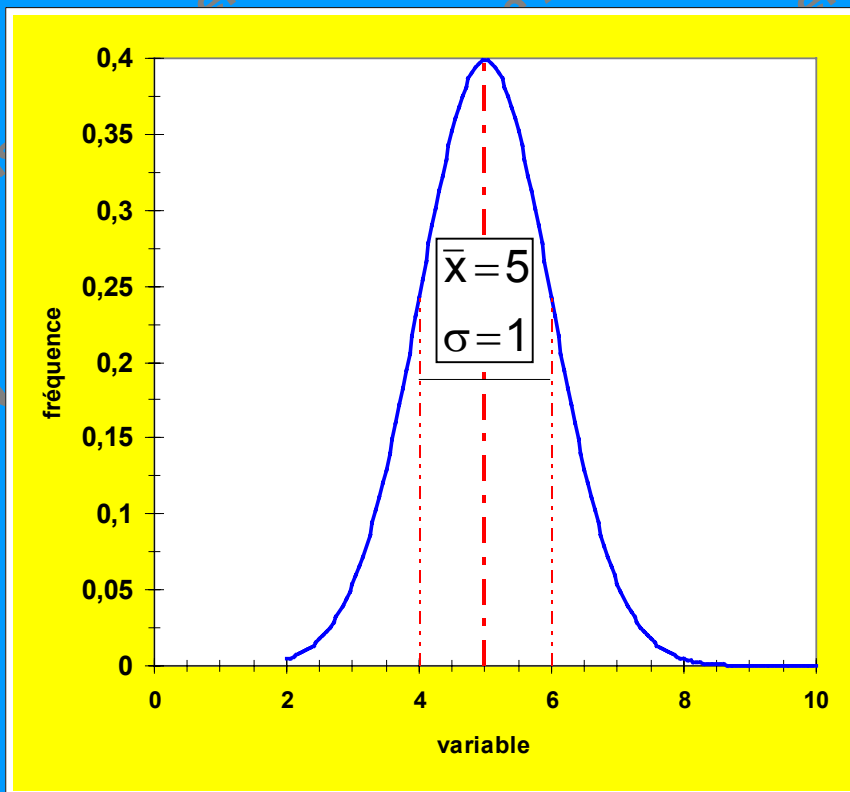
$\sigma^2$  : la variance

Loi normale centrée réduite :

$$f(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{u^2}{2}\right]$$

avec

$$u = \frac{x - \bar{x}}{\sigma}$$



moyenne :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

indicateurs de dispersion :

la variance :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

l'écart-type

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

$\nu = n-1$  : nombre de degrés de liberté

- $\pm 0,674 \sigma$  : probabilité de 50% (erreur probable)
- $\pm \sigma$  : probabilité de 68,2%
- $\pm 1,64 \sigma$  : probabilité de 90% (erreur fiable)
- $\pm 1,96 \sigma$  : probabilité de 95%
- $\pm 2 \sigma$  : probabilité de 95,4%
- $\pm 3 \sigma$  : probabilité de 99,73%
- $\pm 4 \sigma$  : probabilité de 99,994%

Pour caractériser la dispersion d'une mesure, les anglo-saxons utilisent généralement  $\pm \sigma$  ; en Europe on utilise plus souvent  $\pm 2\sigma$  (plus réaliste mais « moins » valorisant !)

intervalle de confiance (au seuil de probabilité  $\alpha$ ) :

$$\bar{X} - t_{v, 1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \sigma \leq X \leq \bar{X} + t_{v, 1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \sigma$$

« t » de Student

écart-type

Il y a  $\beta$  % ( $\beta=1-\alpha$ ) de chance pour que la valeur réelle de X soit comprise entre les bornes :

$$\bar{X} \pm t_{v, 1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \sigma$$

où :

- $\alpha$  est le seuil de probabilité (par exemple 5%,  $\Rightarrow \beta=95\%$ )
- $v$  est le nombre de degré de liberté ( $v=n-1$ ) ( $n$  : taille de l'échantillon)
- $t_{v, 1-\alpha/2}$  est le paramètre de la loi de Student pour  $v$  degrés de liberté et pour le seuil de probabilité  $\beta=1-\alpha$

<b>si <math>v &gt; 100</math></b>	
$\beta=68\%$	$t=1$
$\beta=95\%$	$t=2$
$\beta=99\%$	$t=2,5$
$\beta=99,7\%$	$t=3$

choix le plus courant

Fractiles de la loi de Student  $\alpha=5\%$

Cette table donne les valeurs des fractiles  $t_P(v)$  de la loi de Student pour  $P > 0,60$ .  
 Pour les valeurs  $P < 0,40$ , on a  $t_P(v) = -t_{1-P}(v)$ .

$v$	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,999	0,9995
1	0,325	0,727	1,376	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	318,3	636,6
2	0,289	0,617	1,061	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	22,33	31,60
3	0,277	0,584	0,978	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	10,22	12,94
4	0,271	0,569	0,941	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	7,173	8,610
5	0,267	0,559	0,920	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	5,893	6,859
6	0,265	0,553	0,906	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,208	5,959
7	0,263	0,549	0,896	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,785	5,405
8	0,262	0,546	0,889	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	4,501	5,041
9	0,261	0,543	0,883	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,297	4,781
10	0,260	0,542	0,879	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,144	4,587
11	0,260	0,540	0,876	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,025	4,437
12	0,259	0,539	0,873	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,930	4,318
13	0,259	0,538	0,870	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,852	4,221
14	0,258	0,537	0,868	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,787	4,140
15	0,258	0,536	0,866	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,733	4,073
16	0,258	0,535	0,865	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,686	4,015
17	0,257	0,534	0,863	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,646	3,965
18	0,257	0,534	0,862	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,611	3,922
19	0,257	0,533	0,861	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,579	3,883
20	0,257	0,533	0,860	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,552	3,850
21	0,257	0,532	0,859	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,527	3,819
22	0,256	0,532	0,858	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,505	3,792
23	0,256	0,532	0,858	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,485	3,767
24	0,256	0,531	0,857	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,467	3,745
25	0,256	0,531	0,856	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,450	3,725
26	0,256	0,531	0,856	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,435	3,707
27	0,256	0,531	0,855	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,421	3,690
28	0,256	0,530	0,855	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,408	3,674
29	0,256	0,530	0,854	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,396	3,659
30	0,256	0,530	0,854	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,385	3,646
32	0,256	0,530	0,853	1,309	1,694	2,037	2,449	2,738	3,365	3,622
34	0,255	0,529	0,852	1,307	1,691	2,032	2,441	2,728	3,348	3,601
36	0,255	0,529	0,852	1,306	1,688	2,028	2,434	2,719	3,333	3,582
38	0,255	0,529	0,851	1,304	1,686	2,024	2,429	2,712	3,319	3,566
40	0,255	0,529	0,851	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,307	3,551
50	0,255	0,528	0,849	1,298	1,676	2,009	2,403	2,678	3,261	3,496
60	0,254	0,527	0,848	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,232	3,460
70	0,254	0,527	0,847	1,294	1,667	1,994	2,381	2,648	3,211	3,435
80	0,254	0,527	0,846	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,195	3,415
90	0,254	0,526	0,846	1,291	1,662	1,987	2,368	2,632	3,183	3,402
100	0,254	0,526	0,845	1,290	1,660	1,984	2,365	2,626	3,174	3,389
200	0,254	0,525	0,843	1,286	1,653	1,972	2,345	2,601	3,131	3,339
500	0,253	0,525	0,842	1,283	1,648	1,965	2,334	2,586	3,106	3,310
$\infty$	0,253	0,524	0,842	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090	3,291

N.B. Pour  $v > 40$ , on pourra utiliser l'approximation suivante :

$$t_P(v) = u_P + (u_P^3 + u_P)/4v$$

où  $u_P$  est le fractile d'ordre  $P$  de la loi normale réduite.

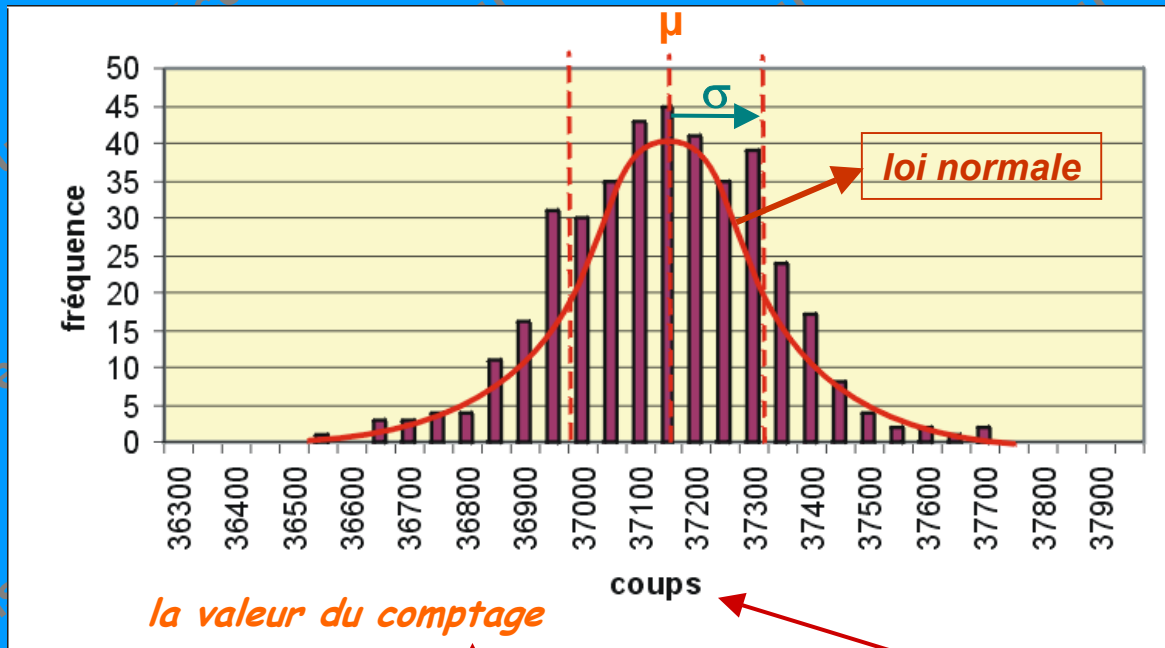
$\beta=95\% \Rightarrow \alpha=5\%$

$1 - \alpha/2 = 0,975$

Fractiles de la loi de Student

- valeurs de t en fonction :
- du nombre de degré de liberté
  - du seuil de probabilité  $\beta$

nombre de degré de liberté



- La probabilité de l'événement suit la loi de Poisson :

$$P(x) = \frac{\mu^x \cdot e^{-\mu}}{x!}$$

- l'histogramme des comptages est correctement représenté par une loi normale de moyenne  $\mu$  et d'écart-type  $\sigma$  :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

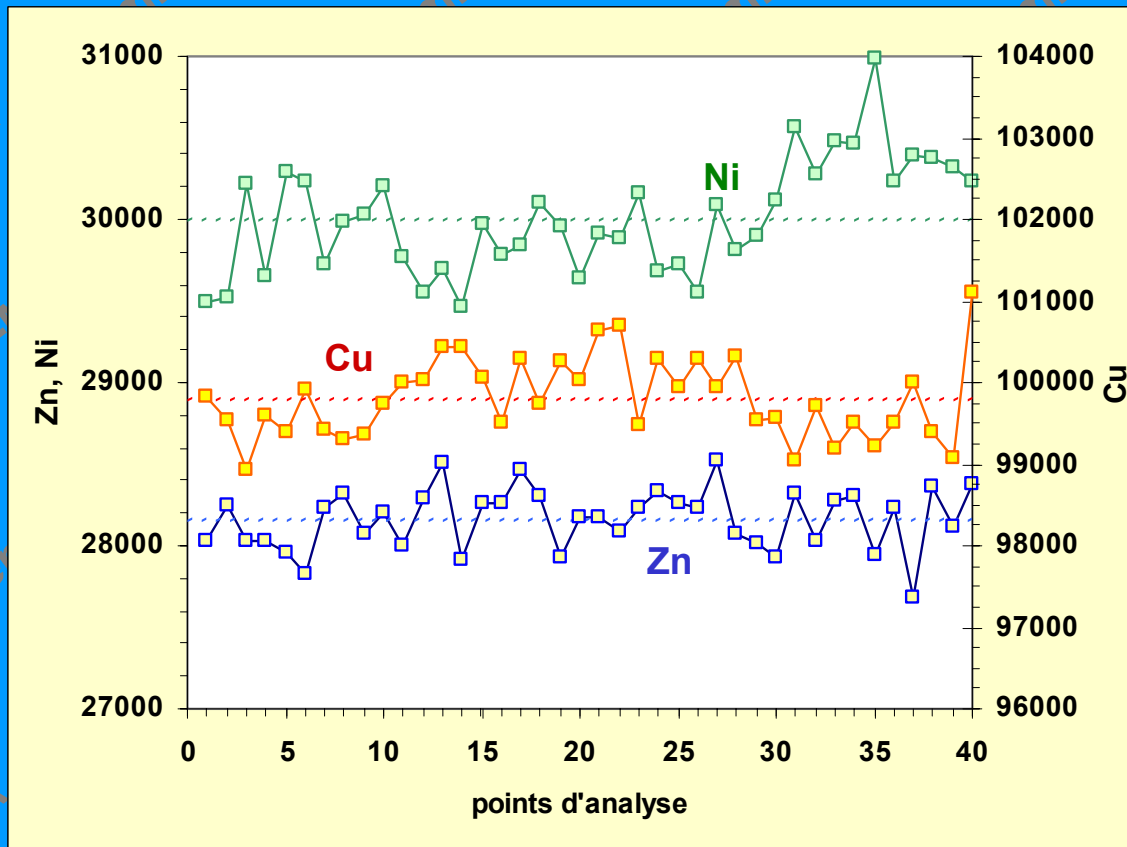
**Exemple :**

**Analyse d'un alliage de Mallechort (62% Cu – 17% Ni – 21% Zn)**

40 points d'analyse (10 secondes)

	Cu	Ni	Zn
valeur moyenne :	99805	30006	28164
écart-type de la moyenne	78,29	53,96	29,83
écart-type de Poisson :	49,95	27,39	26,53

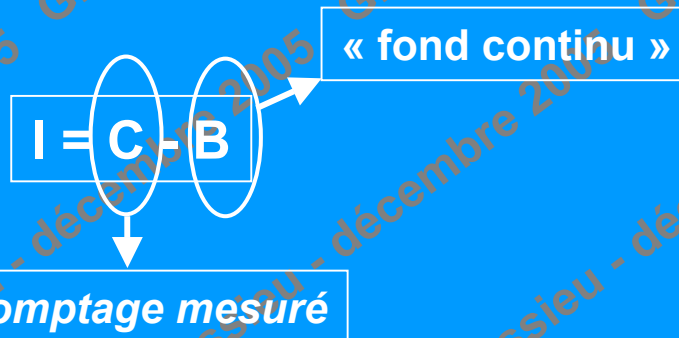
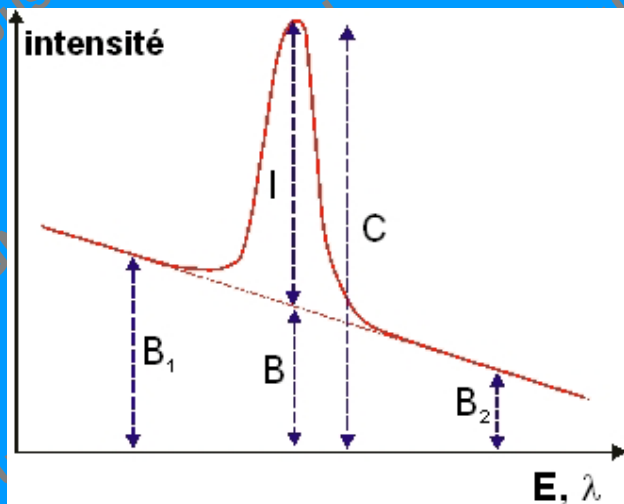
→ l'alliage est hétérogène en Cu et en Ni



**Si l'échantillon est homogène et s'il n'y a aucune influence parasite, les deux estimations de l'écart-type doivent être similaires.**

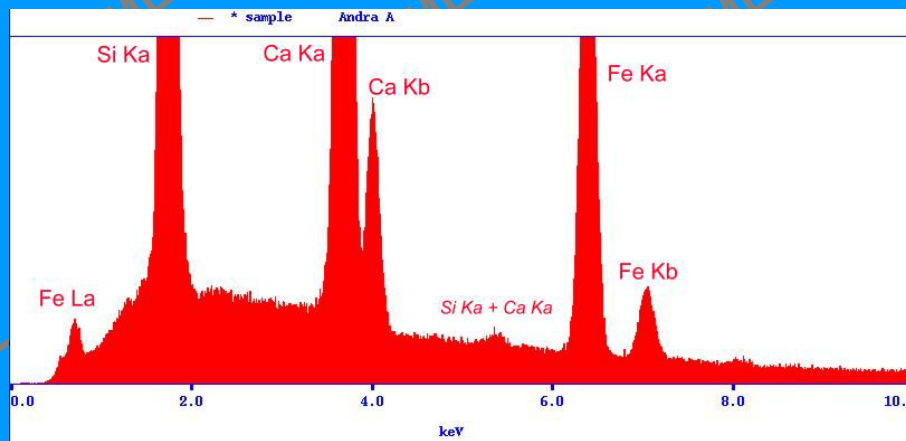
En général la présence d'un fond continu ne simplifie pas le problème !

L'émission « utile » (liée uniquement à l'élément analysé) se déduit de la mesure brute en soustrayant une émission de fond continu :



Généralement,  $B$  est mesuré de part et d'autre du signal caractéristique :

$$B = \frac{B_1 + B_2}{2}$$



## Lois de la variance

$$\text{si } Z = aX + bY \quad \begin{cases} m_Z = am_X + bm_Y \\ \sigma_Z^2 = a^2\sigma_X^2 + b^2\sigma_Y^2 \end{cases}$$

*Si X et Y : variables gaussiennes  
alors Z : variable gaussienne aussi*

**p échantillons différents :**

$$\sigma^2 = \frac{v_1 S_1^2 + v_2 S_2^2 + \dots + v_p S_p^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_p}$$

**$v_1, v_2, \dots, v_p$  : nombre de degrés de liberté**

**Applications :**

$$I = C - B$$



$$\sigma_I^2 = \sigma_C^2 + \sigma_B^2$$

pour un comptage :  $\sigma_I^2 = C + B$

$$\sigma_I = \sqrt{C + B}$$

Quid de la précision du k-ratio et du titre massique ?

$$k_A = \frac{[N_A - B_A]_{\text{ech}}}{[N_{(A)} - B_{(A)}]_{\text{tem}}} \quad \rightarrow \quad C_A = k_A \cdot [ZAF]^{-1}$$

$$\sigma_{\text{k-ratio}}^2 = \sigma_{\text{ech}}^2 + \sigma_{\text{tem}}^2 \quad \text{faux!!!}$$

Ne pas confondre « erreur » et dispersion statistique

*liée à l'opérateur  
ou à la technique*

*phénomène physique naturel*

Règle de combinaison des erreurs  $\neq$  règles de la variance...

$$Y = X + Z$$

$$Y = X - Z$$



$$dY = dX + dZ$$



*Les erreurs absolues s'ajoutent*

$$Y = X \cdot Z$$

$$Y = \frac{X}{Z}$$



$$\frac{dY}{Y} = \frac{dX}{X} + \frac{dZ}{Z}$$



*Les erreurs relatives s'ajoutent*



*modèle de Ancéy-Bastenaire-Tixier*

# Précision statistique d'une teneur massique donnée par l'intervalle de confiance

Tixier, Bastenaire, Ancy (J.Phys.D 10 1977, 817)

	Int. (cps/s)	durée du comptage (s)	nombre total de cps (cps)	nombre total de cps vrais (cps)
Pic éch.	$I_e$	$t_e$	$n_1$	$I_e t_e$
FC éch.	$B_e$	$\alpha_e t_e$	$n_2$	$B_e \alpha_e t_e$
Pic tém.	$I_t$	$t_t$	$n_3$	$I_t t_t$
FC tém.	$B_t$	$\alpha_t t_t$	$n_4$	$B_t \alpha_t t_t$

EDS :  $\alpha_e = \alpha_t = 1$

Concentration apparente vraie :

$$C_{app} = \frac{I_e - B_e}{I_t - B_t}$$

Estimateur de la concentration apparente :

$$\frac{n_1/t_e - n_2/\alpha_e t_e}{n_3/t_t - n_4/\alpha_t t_t}$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1,4} \frac{(n_i - n.p_i)^2}{n.p_i}$$

observés
vrais

TEST du KHI-DEUX SUR L'ESTIMATEUR de  $C_{apparente}$

Après simplification :

$$\chi^2 = \frac{[(n_1 - n_2/\alpha_e) - C_{app} \cdot (t_e/t_t) \cdot (n_3 - n_4/\alpha_t)]^2}{n_1 + n_2/\alpha_e^2 + C_{app}^2 \cdot (t_e/t_t)^2 \cdot (n_3 + n_4/\alpha_t^2)}$$

Equation du 2<sup>nd</sup> degré en  $C_{app}$  :

$$C_{app}^2 \left( \frac{t_e}{t_t} \right)^2 \left[ (n_3 + \frac{n_4}{\alpha_t^2}) \chi^2 - (n_3 - \frac{n_4}{\alpha_t})^2 \right] + 2C_{app} \left( \frac{t_e}{t_t} \right) (n_1 - \frac{n_2}{\alpha_e}) (n_3 - \frac{n_4}{\alpha_t}) + (n_1 + \frac{n_2}{\alpha_e^2}) \chi^2 - (n_1 - \frac{n_2}{\alpha_e})^2 = 0$$

racines  $C_{app1}$  et  $C_{app2}$  : bornes de l'intervalle de confiance de  $C_{app}$  au seuil de confiance  $1-\alpha$  choisi

$\alpha$ (%)	90	95	97.5	99	99.5	99.9
$\chi^2$	2.71	3.84	5.02	6.63	7.88	10.8

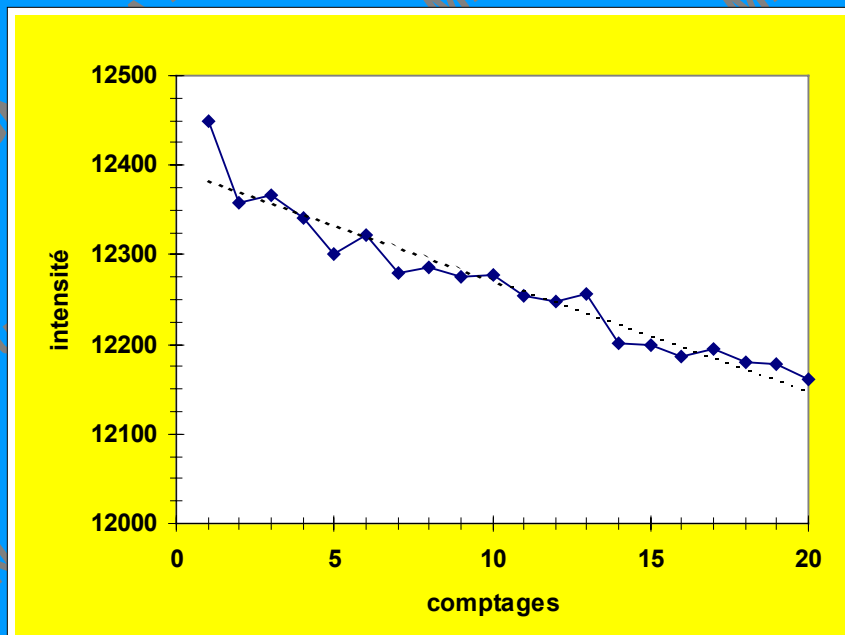
valeurs critiques pour un degré de liberté

Probabilité  $[ C_{app1} < C_{vraie} < C_{app2} ] = 1 - \alpha$

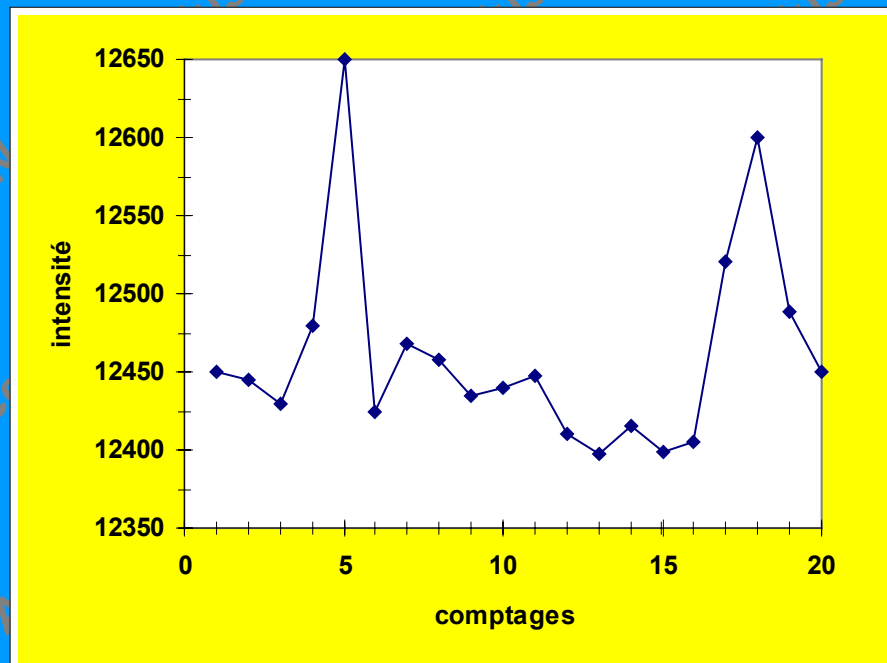
(Florence Robaut)

## II - trie des données analytiques : recherche des valeurs aberrantes (conséquence de parasites extérieurs, d'une dérive de l'instrument...)

### a) Observation du nombre de valeurs extrêmes



pas assez : risque de dérive



trop : présence possible de pics parasites

# 1) Test simple : Calcul du khi2

$$X^2 = \frac{1}{\bar{X}} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2$$

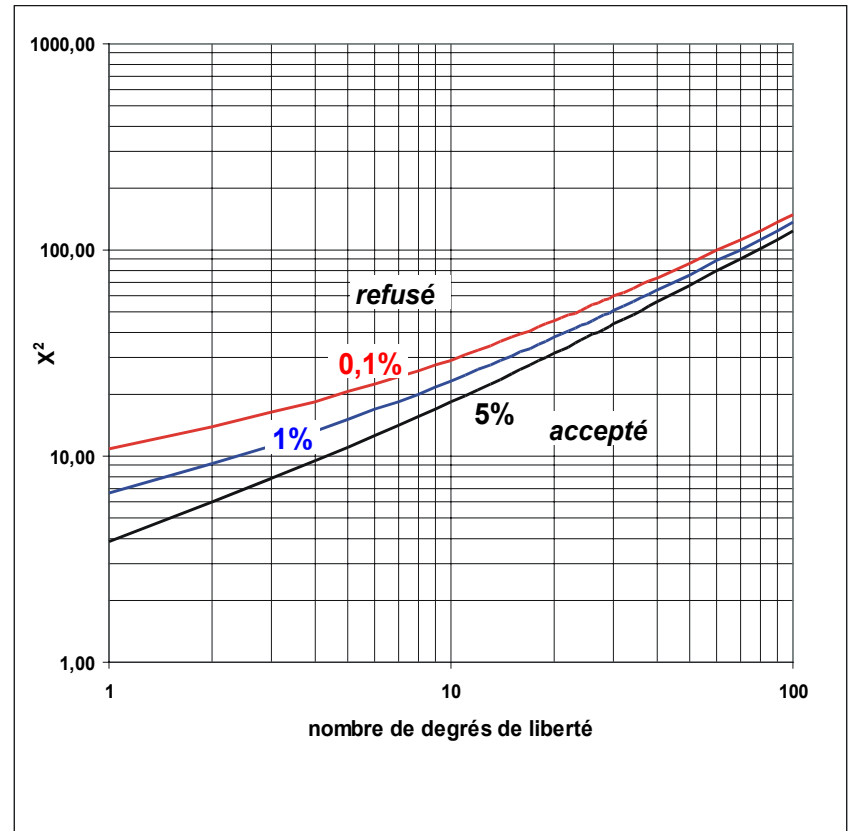
La variable  $X^2$  suit la loi statistique du  $\chi^2$  à n-1 degré de liberté

On classe les n valeurs mesurées par ordre croissant et on calcule le  $X^2$  :

- si cette valeur est inférieure au seuil de 5% , on accepte les données,

- si elle est supérieure, on élimine une des valeurs extrêmes (la plus éloignée de la moyenne) et on re-calcule le  $X^2$  et ainsi de suite...

jusqu'à obtenir une valeur correcte du  $X^2$ .



Cette méthode permet une vérification rapide de son analyse :

- si le khi2 est correct , OK
- s'il ne l'est pas ...

On peut effectuer rapidement un tri en éliminant quelques valeurs extrêmes mais attention !

méthode présentant des risques d'erreur...

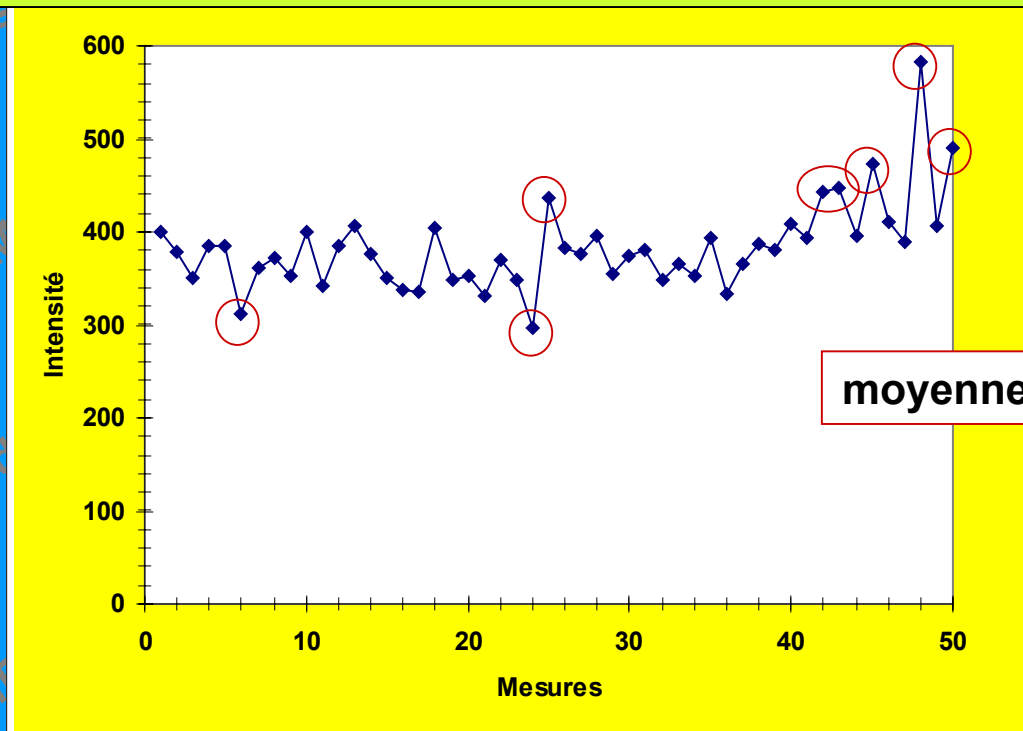
Il est préférable de se tourner alors vers des méthodes plus efficaces :

- Test de Dixon
- Test de Grubbs

Voir

Tixier, Bastenaire, Ancy (J.Phys.D 10 1977, 817)  
Ecole d'été de Saint martin d'Hères (1978)

## Exemple de traitement d'une succession de 50 comptages individuels : trie et élimination des valeurs « aberrantes »



moyenne : 382,3 cps - écart-type : 48,84

49 degrés de liberté :  $X^2 = 283$   
 $\gg \chi^2_{(5\%)} (=67)$

*En éliminant les 2 valeurs les plus faibles et les 6 valeurs les plus élevées, on obtient :*

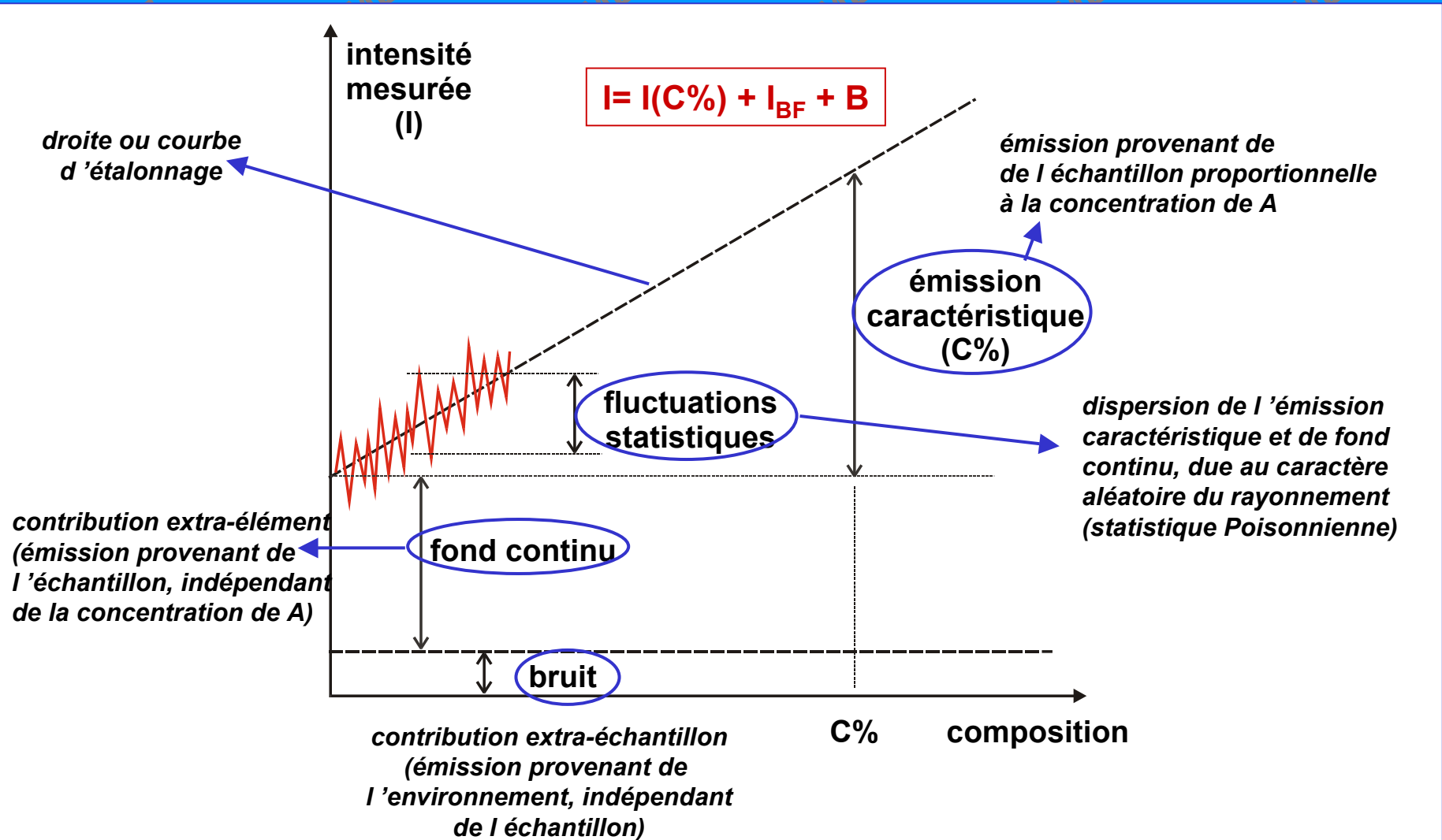
$[3,43] \rightarrow X^2 < 67$

La moyenne a légèrement diminué : 371,8  
mais l'écart-type a été fortement réduit : 25,7

### III – La limite de détection

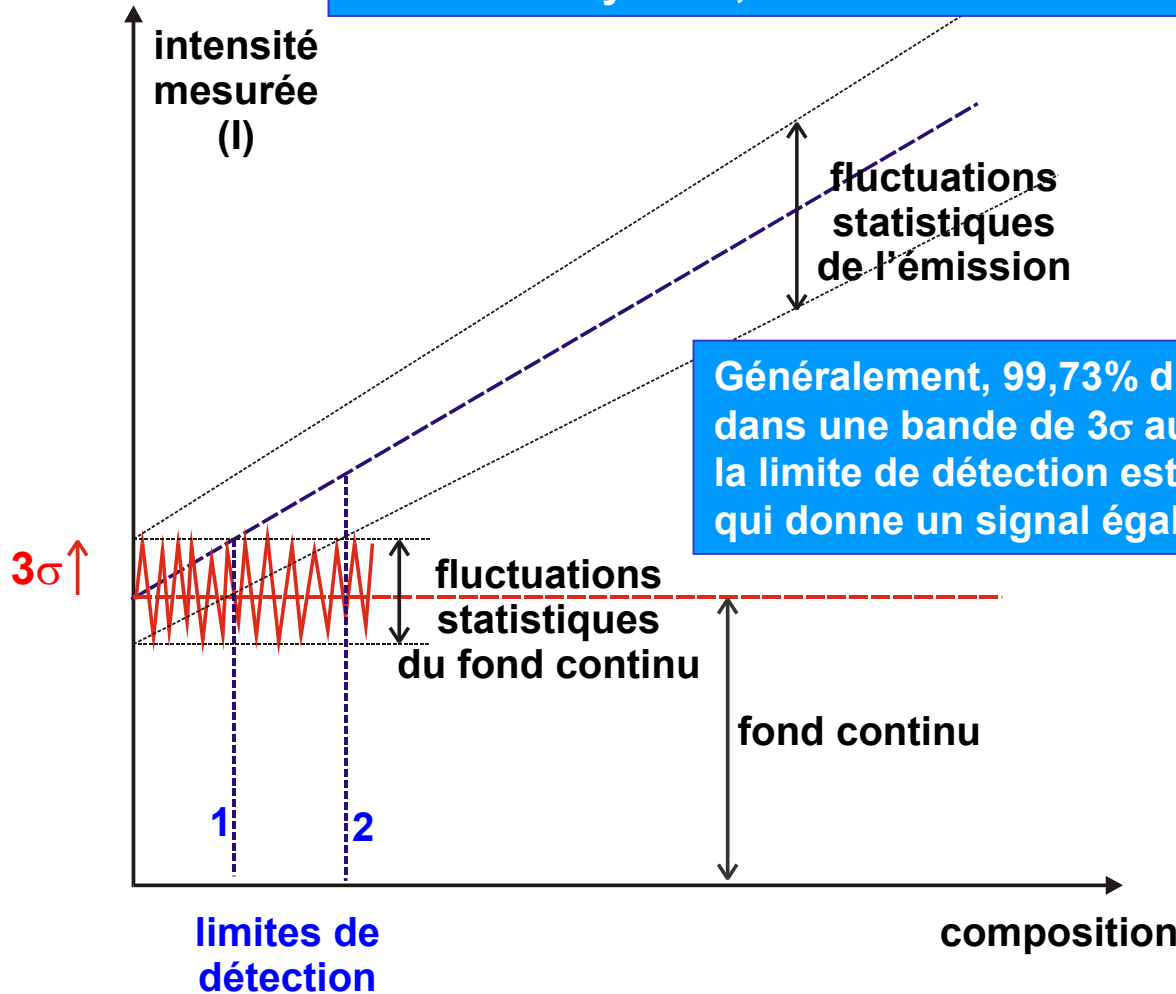
Relation Emission – teneur massique : **courbe d'étalonnage**

→ expérimentale ou théorique



## Limite de détection : calcul simplifié

On définit la limite de détection comme étant la plus faible teneur analysable, c'est à dire distincte du fond continu.



Généralement, 99,73% du rayonnement étant compris dans une bande de  $3\sigma$  autour de la valeur moyenne, la limite de détection est définie comme la concentration qui donne un signal égal à :

$$N_{BF} + 3\sigma$$

avec

$$\sigma = \sqrt{N_{BF}} = \sqrt{t_e B_e}$$

$$k_A = \frac{I_e - B_e}{I_t - B_t}$$

$$C_A = ZAF \cdot k_A \cdot C_t$$

$$I_{lim} \cdot t_e = 3 \sqrt{B_e t_e}$$

$$C_{lim} = \frac{C_t}{I_t - B_t} ZAF \cdot I_{lim} = \frac{C_t}{I_t - B_t} ZAF \cdot 3 \sqrt{\frac{B_e}{t_e}}$$

pour un temps de comptage de  $t_e$

On constate que la limite de détection est inversement proportionnelle à la racine carrée du temps de comptage...

La limite de détection dépend également :

- du témoin
- du terme correctif

## Notions de risque de 1ère et 2ème espèce

Hypothèse : la teneur  $C_1$  est supérieure à la limite de détection

les comptages sont supérieurs à LD

$$LD \equiv 3\sqrt{N_{FC}}$$

1<sup>er</sup> cas :  $N_C \gg LD$  ( $>LD+6\sigma$ )

*pas de risque d'erreur.*

2<sup>ème</sup> cas :  $N_C > LD$  ( $N_C-LD < 3\sigma$ )

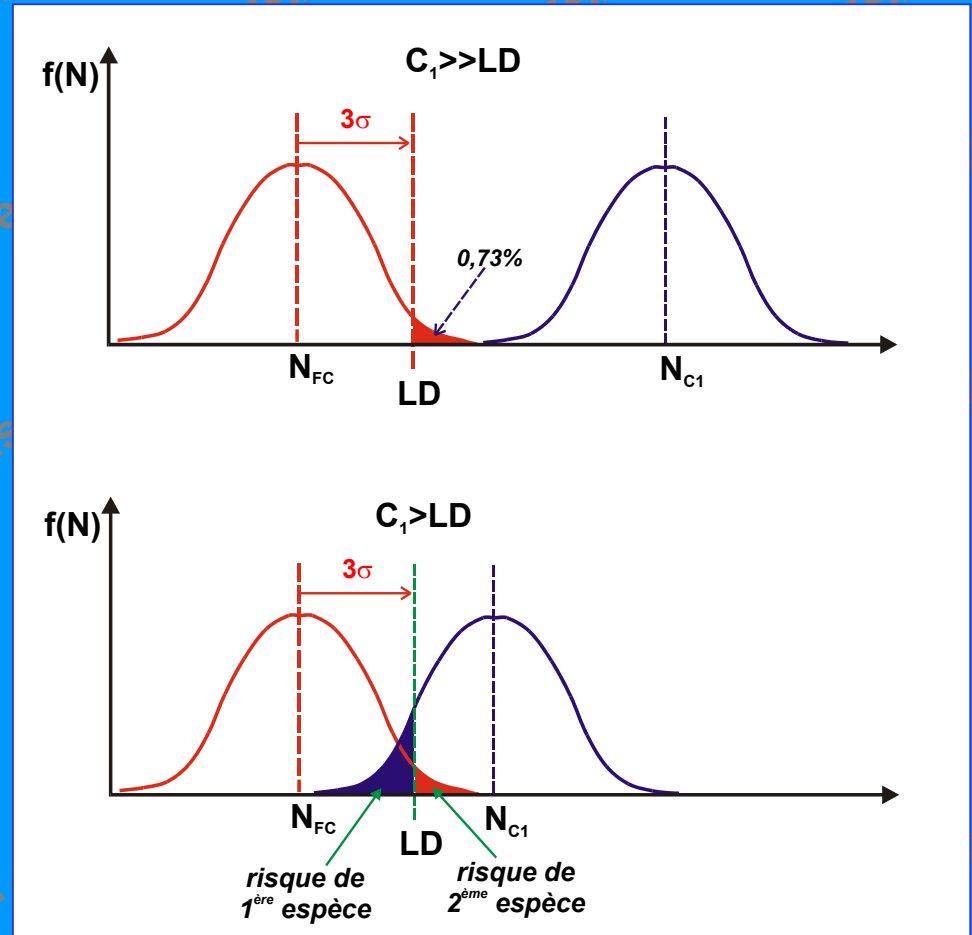
- risque de 1ère espèce :

*on élimine des comptages liés à  $C_1$  mais inférieurs à LD*

- risque de 2ème espèce :

*on prend en compte des comptages provenant du fond continu car supérieur à LD*

*=> risque faible (0,73%)*



## IV – Comparaison entre deux analyses

Question : les 2 analyses sont-elles identiques ou différentes ?

*test de Student - Fischer*

$X_1$  : échantillon de taille  $n_1$ , de moyenne  $\bar{y}_1$  et d'écart-type  $s_1$

$X_2$  : échantillon de taille  $n_2$ , de moyenne  $\bar{y}_2$  et d'écart-type  $s_2$

On calcule le « t » de Student :

$$|t| = \frac{|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|}{s_c \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

avec

$$s_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

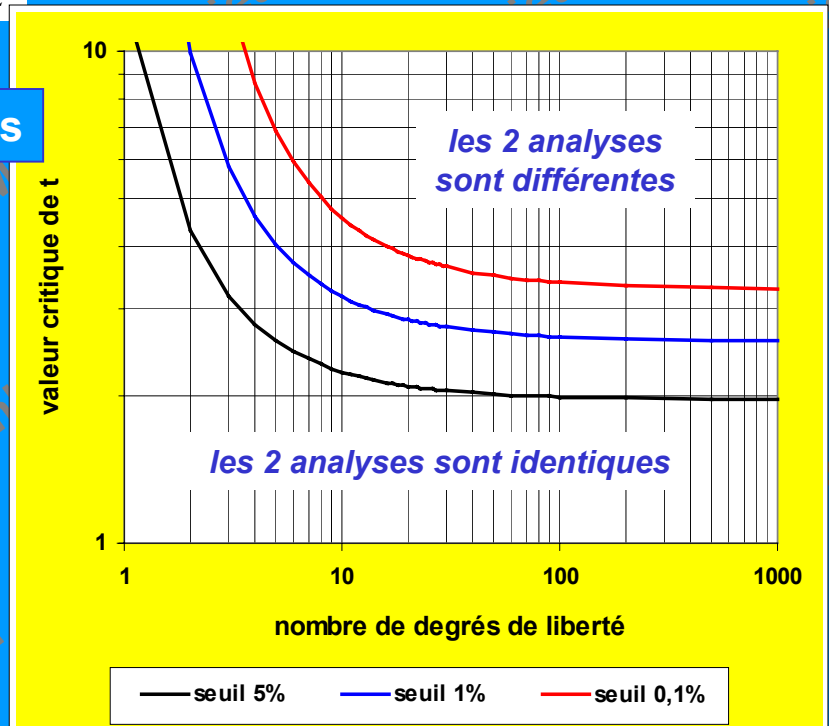
Hypothèse : les deux analyses sont identiques

On la rejette si

$$|t| \geq t_{1-\alpha/2}^{n_1+n_2-2}$$

au seuil de probabilité  $\alpha$

variation du t en fonction  
du nombre de degré de liberté  
et pour différents seuils de  
probabilité



# Application

## Acier de cuve de réacteurs nucléaires – analyse de veines ségréguées

Analyse du vanadium *Acier de cuve de la centrale de Sizewell B (Grande Bretagne)*

Cameca SX100  
Microanalyse WDS

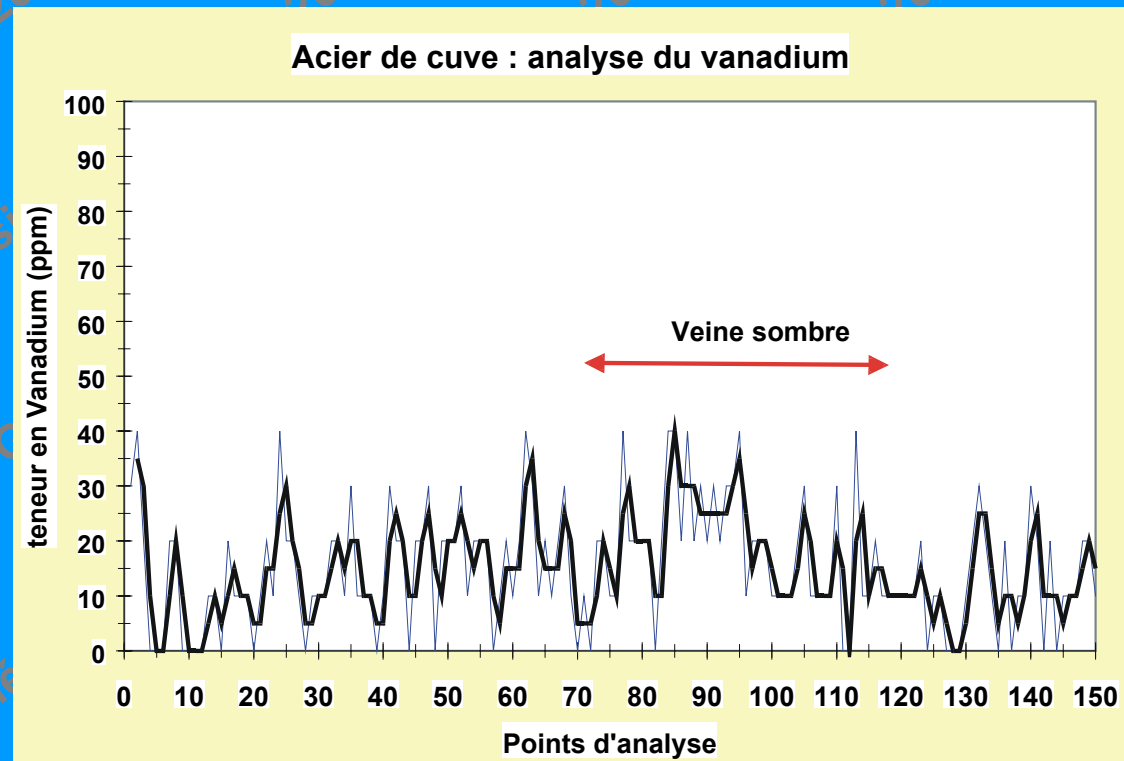
V Ka - LIF  
20 kV - 300 nA  
(300s/pt)

Matrice :  $13 \pm 9,6$  ppm

Veine sombre :  
moyenne :  $25,4 \pm 10,7$  ppm  
maximum : 40 ppm

significativement  
différent

Teneur nominale de l'acier (analyse chimique) : 10 ppm



**! Le test doit se faire sur les comptages après soustraction du fond continu et non sur la composition chimique**

## Précision, dispersion, exactitude (ou justesse)

**Accord entre plusieurs mesures analytiques effectuées exactement dans les mêmes conditions expérimentales**

détermination expérimentale

**répétabilité :** dispersion observée pour une série d'analyses faites rigoureusement dans les mêmes conditions, par la même personne, sur le même échantillon et dans un court intervalle de temps

**Fidélité :** aptitude d'un instrument de mesure à donner des résultats très proches dans des conditions d'utilisation similaires

**reproductibilité :** dispersion observée pour une série d'analyses faites dans des conditions différentes, par des personnes différentes, dans un espace de temps plus grand mais sur le même échantillon

**Accord entre la mesure analytique et la valeur vraie**

la différence c'est l'erreur !

- erreurs instrumentales  
mauvais fonctionnement de l'appareil de mesures
- erreurs de méthodes  
mauvais choix de la technique opératoire
- erreurs personnelles  
mauvaise utilisation de la technique

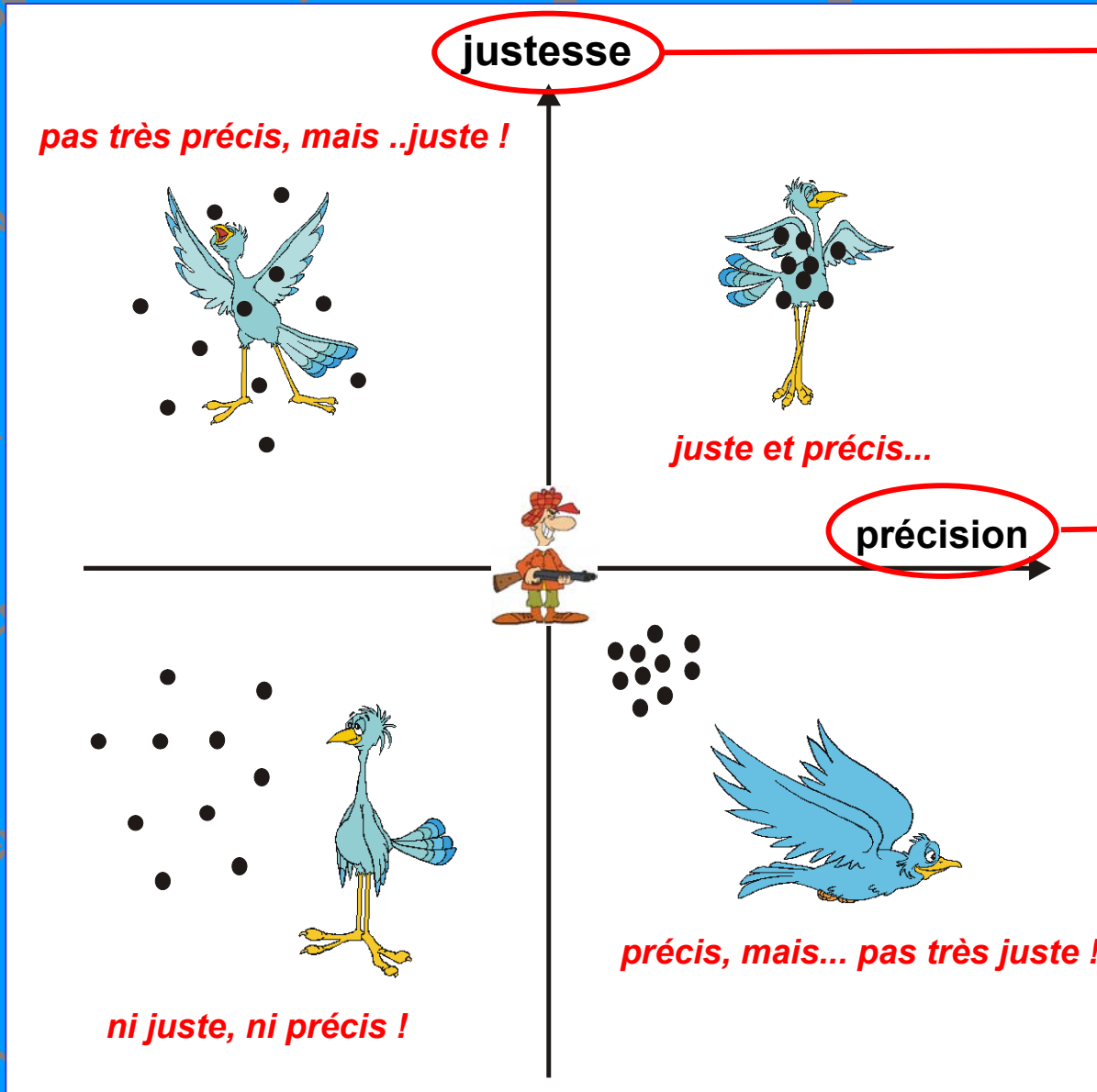
- doit être réduite le plus possible
- peut être confondue avec la dispersion statistique

**Variation de la mesure due à des causes physiques (aspect aléatoire de l'émission)**

peut être estimée (lois statistiques)  
mais non supprimée

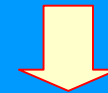
**! Attention ne confondons pas justesse (ou exactitude) et précision**

*une série de mesures peut être précise (faible dispersion) mais fausse... et inversement !*



doit être évaluée et vérifiée par des échantillons tests (circuit de comparaison)

doit être évaluée et vérifiée par des tests statistiques (variance, khi2...) et tri des données



**MSP**  
(Maîtrise Statistique des Procédés)  
ou  
**SPC**  
(Statistical Process Control)

## Conclusions

Les méthodes statistiques permettent de vérifier la qualité de ses analyses, d'éliminer des valeurs aberrantes, de suivre et de vérifier le bon fonctionnement de son instrument, de déterminer les meilleurs paramètres d'analyse , etc.

Et n'oubliez pas qu'éliminer des valeurs aberrantes, c'est bien  
mais savoir pourquoi elles sont aberrantes, c'est encore mieux !

Les calculs statistiques sont souvent complexes

Pour un non-spécialiste, il n'est pas toujours facile de savoir quelle loi statistique appliquer...

Et on peut leur faire dire ce qu'on veut bien qu'elles disent !

Mais ne pas en faire peut faire courir encore plus de risques...

Alors ?