(1) (2) (3)

TRAITEMENTS STATISTIQUES DES DONNEES DE MICROANALYSE X

J.L. LONGUET[(1)], F. ROBAUT[(2)], J. RUSTE[(3)]

Références :

M. Ancey, F. Bastenaire, R. Tixier
Chapitre 7, *Microanalyse et microscopie électronique à balayage*
Ecole d'été de Saint Martin d'Hères 1978

C. Merlet *Méthodes statistiques appliquées à la microanalyse*
Microanalyse par sonde électronique : aspects quantitatifs
Ed. ANRT 1989, édité par EDP Sciences

D'après les exposés de : J. Ruste, réunion GN MEBA, Déc. 2005
: F. Robaut, Ecole d'été de St Martin d'Hères GN-MEBA, 2006

Les statistiques, c'est comme le bikini, ça donne des idées mais ça cache l'essentiel (Coluche)

- ***L'incertitude*** *: une indication quantitative de la qualité d'un résultat de mesure.*

L'incertitude associée à un résultat de mesure permet de fournir une indication quantitative sur la qualité de ce résultat. Cette information est essentielle pour que ceux qui utiliseront ce résultat puissent en estimer sa fiabilité.

Sans incertitude les résultats de mesure ne peuvent plus être comparés :

— soit entre eux ;

— soit par rapport à des valeurs de référence spécifiée dans une norme ou une spécification.

M. PRIEL, *Incertitudes de mesure et tolérances* Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle R 285 - 1

Un résultat d'analyse sans indication de précision (y compris le seuil d'incertitude) n'a pas de valeur…

Mais les calculs statistiques ne donnent qu'une indication avec un seuil de probabilité et qu'il faut interpréter !

Attention aux corrélations apparentes et aux déductions rapides !

En microanalyse X..

« Comment vérifier la qualité des analyses ? »

« Quelle est la précision de la mesure ? »

« Quel est le temps de comptage nécessaire pour la mesure? »

« Quelle est la plus faible teneur massique qui peut être mesurée ? »

Réponse..

Traitement statistique des données de microanalyse X

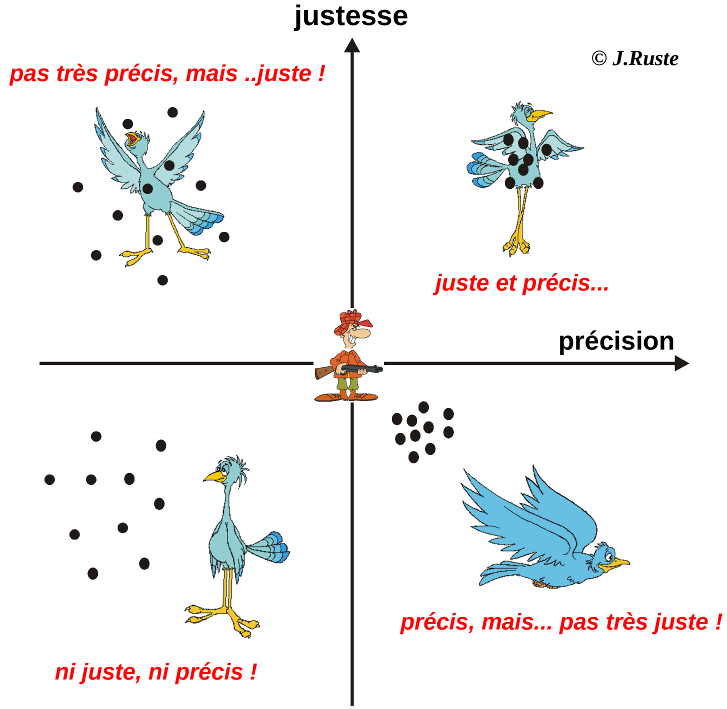
Dans cet exposé,

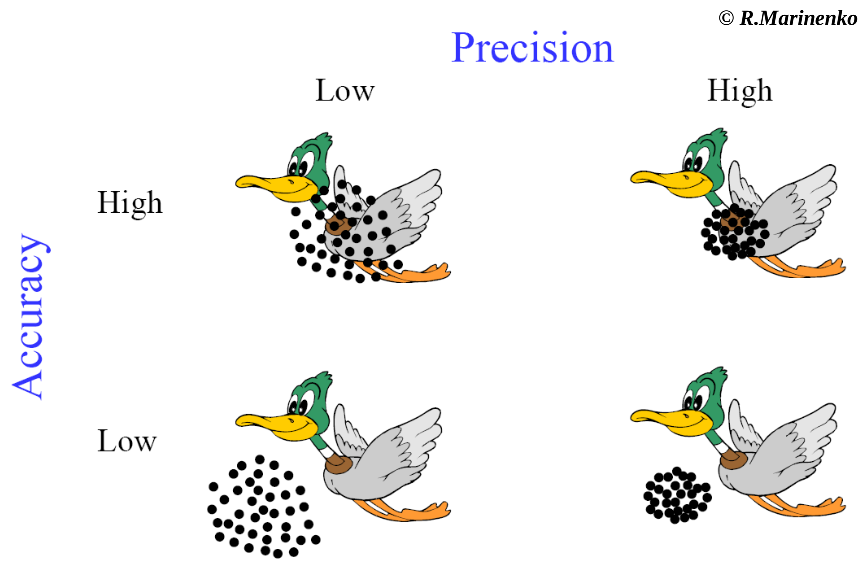
ne seront traitées que les méthodes statistiques :

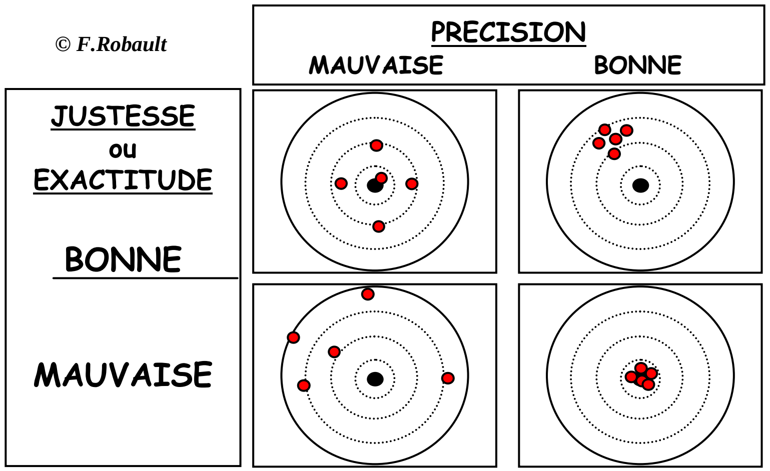
- les plus couramment mentionnées dans la littérature

- celles proposées en standard par les constructeurs sur les systèmes d'analyse

Justesse et Précision : 2 choses différentes





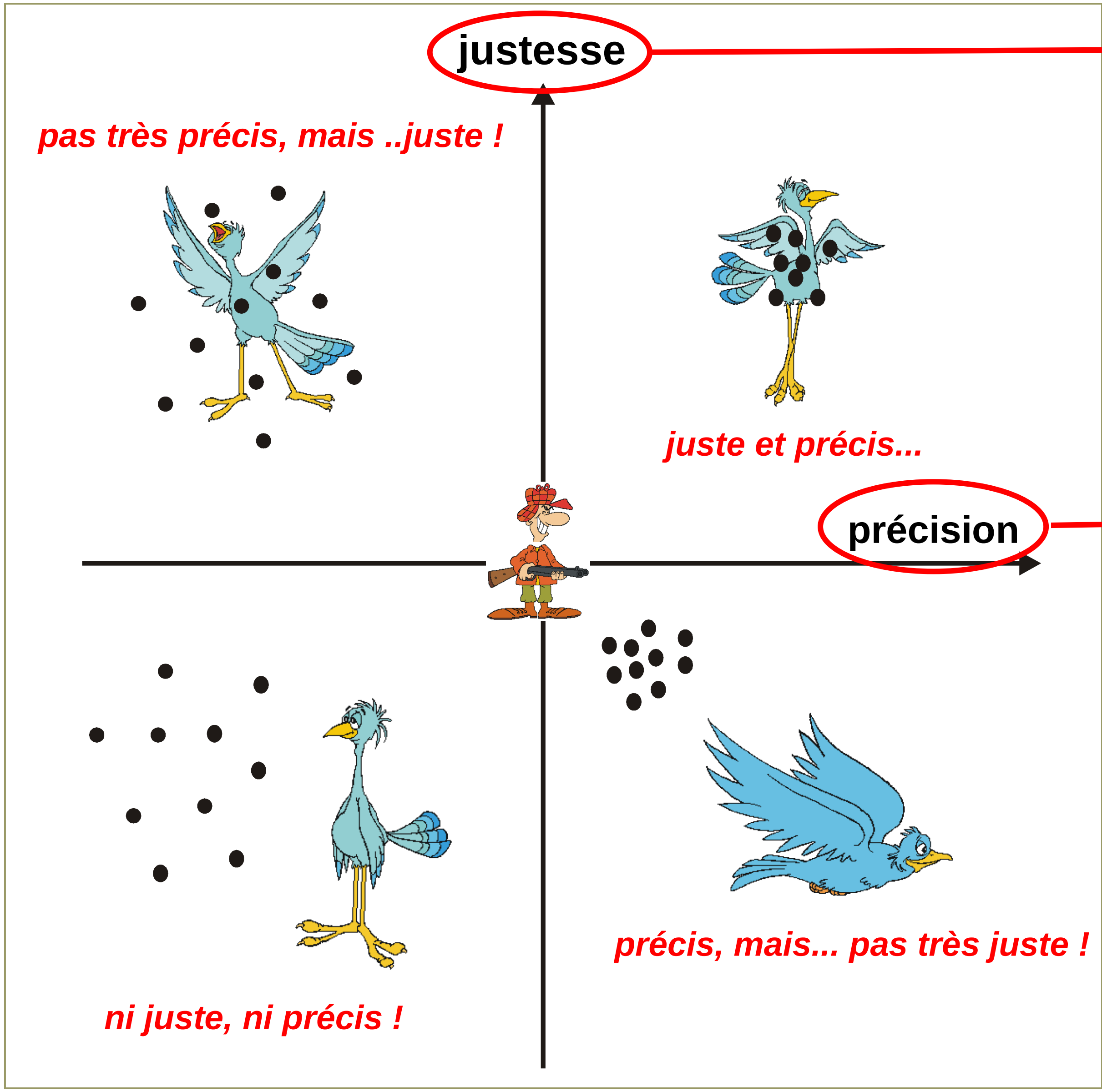


Une teneur massique peut être mesurée avec une bonne précision statistique (faible dispersion des mesures)

mais être éloignée de la teneur vraie

Inversement :
on peut réaliser une série de mesures avec une mauvaise précision statistique

mais les mesures peuvent être justes



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

RDV à 15h !

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

Cet exposé !

STATISTIQUE DE COMPTAGE

L'émission de RX est un phénomène statistique par nature.
Le nombre de photons générés dans le matériau est aléatoire dans le temps, mais a une valeur moyenne déterminée.

⇓

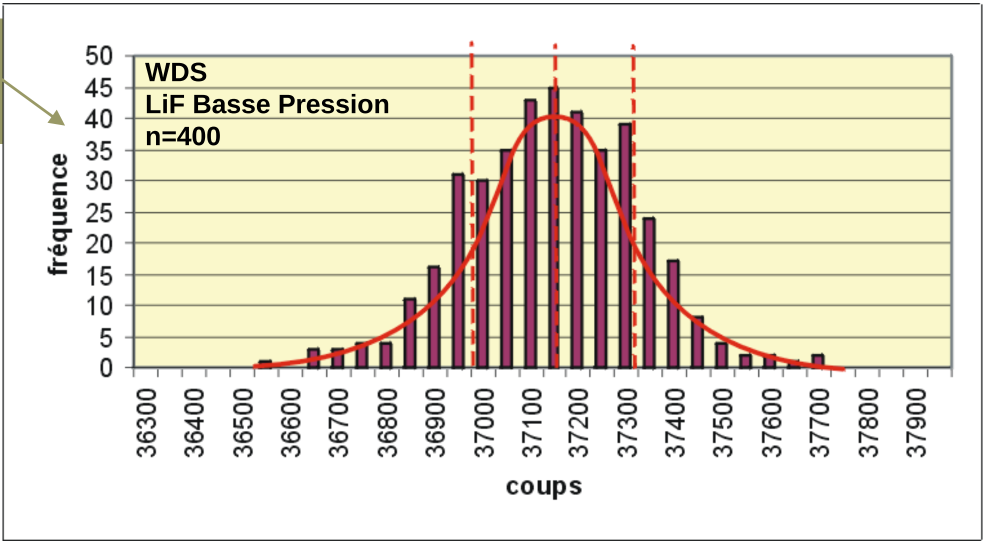
Les résultats des mesures par comptage de photons sont aléatoires et présentent une dispersion statistique naturelle

Si on répète la même mesure n fois…

-mêmes conditions d'analyse
(15 kV, 60 nA, 10 s./pt.)

-à une position donnée en énergie du spectromètre
(Cu Kα)

fréquence d'observation d'une même valeur du comptage

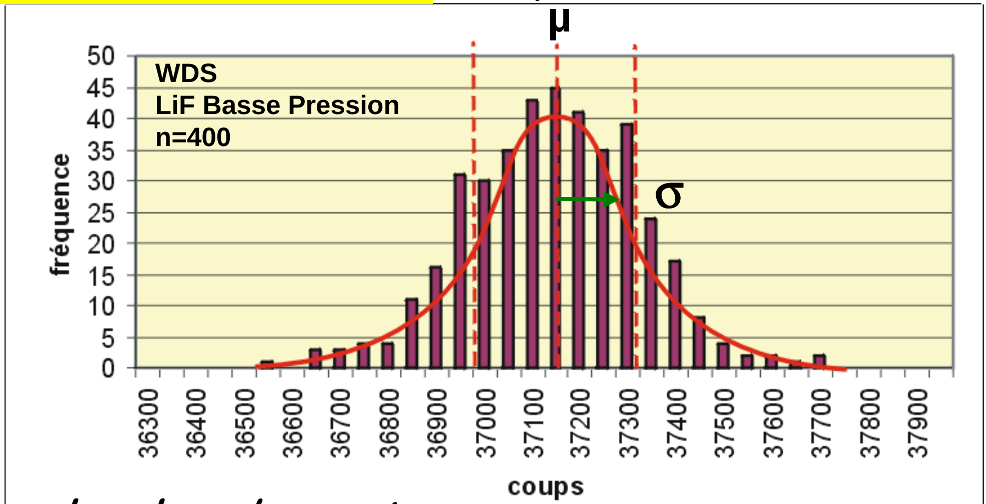


→ **histogramme qui suit une distribution de Poisson**

STATISTIQUE DE COMPTAGE

Distribution de Poisson

valeur moyenne



la valeur du comptage

μ : valeur moyenne de la distribution

σ : *écart-type*

Distribution de Poisson :

variance = $\sigma^2 = \mu$

Probabilité que l'événement x ait lieu : $P(x) = \dfrac{\mu^x . e^{-\mu}}{x!}$

σ caractérise la dispersion des valeurs de x autour de la valeur moyenne μ

En microanalyse X :
valeur des comptages>20 photons ⇒ distribution de Poisson → normale ou de Gauss

densité de probabilité :
caractérisée par μ et σ

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

CONTRÔLE DES COMPTAGES

Les comptages suivent-ils une distribution de Poisson ?

NON si :
- dérive instrumentale (instabilité du faisceau..)
- inhomogénéité de l'échantillon
- réaction de l'échantillon sous le faisceau
- phénomène de charge..

TEST DU Chi-Deux

$$X^2 = \frac{\sum_{i=1,n} (N_i - m)^2}{m}$$

* On teste l'hypothèse du caractère poissonien des mesures

* Calcul de la somme des carrés des écarts à la moyenne m des comptages

$$m = \frac{1}{n} . \sum_{i=1,n} N_i$$

N : valeur mesurée du comptage

n : nombre de mesures

comparer X^2 aux valeurs critiques de χ^2 (données par les tables), fonction du nombre n de mesures, au seuil de confiance (risque) α choisi

risque α de considérer comme trop grande une valeur de X^2 , due en réalité à une fluctuation naturelle de l'Intensité liée au caractère aléatoire des mesures

Fractiles χ^2_P (ν) de la loi du Khi-deux → α=5%

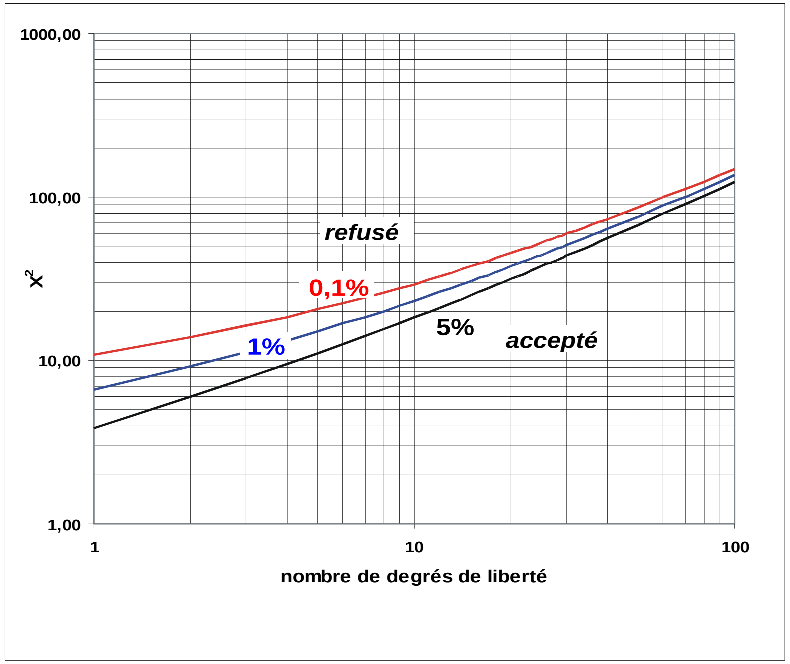
ν \ P	0,001	0,005	0,010	0,025	0,05	0,10	0,50	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,999
1	—	—	—	0,001	0,004	0,016	0,455	2,71	3,84	5,02	6,63	7,88	10,8
2	0,002	0,010	0,020	0,051	0,103	0,211	1,39	4,61	5,99	7,38	9,21	10,6	13,8
3	0,024	0,072	0,115	0,216	0,352	0,584	2,37	6,25	7,81	9,35	11,3	12,8	16,3
4	0,091	0,207	0,297	0,484	0,711	1,06	3,36	7,78	9,49	11,1	13,3	14,9	18,5
5	0,210	0,412	0,554	0,831	1,15	1,61	4,35	9,24	11,1	12,8	15,1	16,7	20,5
6	0,381	0,676	0,872	1,24	1,64	2,20	5,35	10,6	12,6	14,4	16,8	18,5	22,5
7	0,598	0,989	1,24	1,69	2,17	2,83	6,35	12,0	14,1	16,0	18,5	20,3	24,3
8	0,857	1,34	1,65	2,18	2,73	3,49	7,34	13,4	15,5	17,5	20,1	22,0	26,1
9	1,15	1,73	2,09	2,70	3,33	4,17	8,34	14,7	16,9	19,0	21,7	23,6	27,9
10	1,48	2,16	2,56	3,25	3,94	4,87	9,34	16,0	18,3	20,5	23,2	25,2	29,6
11	1,83	2,60	3,05	3,82	4,57	5,58	10,3	17,3	19,7	21,9	24,7	26,8	31,3
12	2,21	3,07	3,57	4,40	5,23	6,30	11,3	18,5	21,0	23,3	26,2	28,3	32,9
13	2,62	3,57	4,11	5,01	5,89	7,04	12,3	19,8	22,4	24,7	27,7	29,8	34,5
14	3,04	4,07	4,66	5,63	6,57	7,79	13,3	21,1	23,7	26,1	29,1	31,3	36,1
15	3,48	4,60	5,23	6,26	7,26	8,55	14,3	22,3	25,0	27,5	30,6	32,8	37,7
16	3,94	5,14	5,81	6,91	7,96	9,31	15,3	23,5	26,3	28,8	32,0	34,3	39,3
17	4,42	5,70	6,41	7,56	8,67	10,1	16,3	24,8	27,6	30,2	33,4	35,7	40,8
18	4,90	6,26	7,01	8,23	9,39	10,9	17,3	26,0	28,9	31,5	34,8	37,2	42,3
19	5,41	6,84	7,63	8,91	10,1	11,7	18,3	27,2	30,1	32,9	36,2	38,6	43,8
20	5,92	7,43	8,26	9,59	10,9	12,4	19,3	28,4	31,4	34,2	37,6	40,0	45,3
21	6,45	8,03	8,90	10,3	11,6	13,2	20,3	29,6	32,7	35,5	38,9	41,4	46,8
22	6,98	8,64	9,54	11,0	12,3	14,0	21,3	30,8	33,9	36,8	40,3	42,8	48,3
23	7,53	9,26	10,2	11,7	13,1	14,8	22,3	32,0	35,2	38,1	41,6	44,2	49,7
24	8,08	9,89	10,9	12,4	13,8	15,7	23,3	33,2	36,4	39,4	43,0	45,6	51,2
25	8,65	10,5	11,5	13,1	14,6	16,5	24,3	34,4	37,7	40,6	44,3	46,9	52,6
26	9,22	11,2	12,2	13,8	15,4	17,3	25,3	35,6	38,9	41,9	45,6	48,3	54,1
27	9,80	11,8	12,9	14,6	16,2	18,1	26,3	36,7	40,1	43,2	47,0	49,6	55,5
28	10,4	12,5	13,6	15,3	16,9	18,9	27,3	37,9	41,3	44,5	48,3	51,0	56,9
29	11,0	13,1	14,3	16,0	17,7	19,8	28,3	39,1	42,6	45,7	49,6	52,3	58,3
30	11,6	13,8	15,0	16,8	18,5	20,6	29,3	40,3	43,8	47,0	50,9	53,7	59,7
32	12,8	15,1	16,4	18,3	20,1	22,3	31,3	42,6	46,2	49,5	53,5	56,3	62,5
34	14,1	16,5	17,8	19,8	21,7	24,0	33,3	44,9	48,6	52,0	56,1	59,0	65,2
36	15,3	17,9	19,2	21,3	23,3	25,6	35,3	47,2	51,0	54,4	58,6	61,6	68,0
38	16,6	19,3	20,7	22,9	24,9	27,3	37,3	49,5	53,4	56,9	61,2	64,2	70,7
40	17,9	20,7	22,2	24,4	26,5	29,1	39,3	51,8	55,8	59,3	63,7	66,8	73,4
50	24,7	28,0	29,7	32,4	34,8	37,7	49,3	63,2	67,5	71,4	76,2	79,5	86,7
60	31,7	35,5	37,5	40,5	43,2	46,5	59,3	74,4	79,1	83,3	88,4	92,0	99,6
70	39,0	43,3	45,4	48,8	51,7	55,3	69,3	85,5	90,5	95,0	100,4	104,2	112,3
80	46,5	51,2	53,5	57,2	60,4	64,3	79,3	96,6	101,9	106,6	112,3	116,3	124,8
90	54,2	59,2	61,8	65,6	69,1	73,3	89,3	107,6	113,1	118,1	124,1	128,3	137,2
100	61,9	67,3	70,1	74,2	77,9	82,4	99,3	118,5	124,3	129,6	135,8	140,2	149,4

N.B. Pour ν > 30, on pourra utiliser l'approximation suivante :

$$\chi^2_P(\nu) = \nu\left(1 - \frac{2}{9\nu} + u_P\sqrt{\frac{2}{9\nu}}\right)^3$$

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

Fractiles de la loi du chi-2 en fonction du seuil de probabilité



Statistique du Chi2

<u>EXEMPLE</u> : n = 21 mesures (n-1 = 20 degrés de liberté)

Calcul de la somme des carrés des écarts à la moyenne des 21 comptages→ X^2

$$X^2 = \frac{\sum_{i=1,n}(N_i - m)^2}{m}$$

$X^2 <$ valeur critique de χ^2 au seuil 5% (31,4) ⇒ **Mesures de <u>bonne qualité</u>**

$\chi 2(\alpha=5\%) < X^2 < \chi 2(\alpha=1\%)$ ⇒ **Mesures de <u>qualité moyenne</u>**

$31.4 < X^2 < 37.6$

$X^2 >$ valeur critique de $\chi 2$ au seuil 0.1 % (45,3) ⇒ **Mesures <u>erronées</u>**

A NOTER ! :

Test du Chi-deux effectué <u>sur les comptages et non sur les valeurs des concentrations mesurées</u> (qui ne suivent pas une distribution de Poisson)

Remarque : Pour un nombre n de mesures constant :

à un risque α plus fort correspond une valeur critique de χ^2 plus faible

FILTRAGE STATISTIQUE DES COMPTAGES

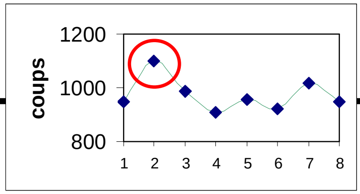
• Si on observe des mesures anormalement dispersées dues à une ou plusieurs valeurs aberrantes dans la série de comptages ?

$\Downarrow$

<u>Test statistique des valeurs suspectes</u> que sont <u>les valeurs extrêmes</u> :

les rejeter et conserver le reste des mesures de la série de comptages ?

<u>Test du Chi-Deux</u> :



WDS	Nbre de comptages (n)	moy.	X^2	$\chi^2_{5\%}$	$\chi^2_{0,1\%}$
Comptage (coups) Pic échant. : 950, 1098, 989, 907 955, 922, 1017, 947	8	973,1	27,0	14,1	24,3

(Ancey et al. Ecole d'été 1978)

$X^2 >> \chi^2_{(0,1\%)}$ → présence de valeurs aberrantes ou erronées

FILTRAGE STATISTIQUE DES COMPTAGES

• **Test de Dixon :**

On classe les comptages par valeur croissante de x_1 à x_n
La valeur extrême x_n (ou x_1) est-elle aberrante ?

Si r_1^n > valeur critique des tables en fonction de n
et du seuil de probabilité : Valeur x_n rejetée

Test de Dixon

Suivant que le résultat douteux est x_1 ou x_n, on calcule :

— si n est au plus égal à 10 :

$$r_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \ (x_1 \text{ douteux}) \text{ ou } r_1 = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \ (x_n \text{ douteux})$$

— si n est supérieur à 10 :

$$r_2 = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1} \ (x_1 \text{ douteux}) \text{ ou } r_2 = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3} \ (x_n \text{ douteux})$$

Tables de Dixon

Tableau 2 – Test de Dixon		
Emploi de r_1		
n	$P = 0{,}95$	$P = 0{,}99$
3	0,941	0,988
4	0,765	0,889
5	0,642	0,780
6	0,560	0,698
7	0,507	0,637
8	0,468	0,590
9	0,437	0,555
10	0,412	0,527

Emploi de r_2		
n	$P = 0{,}95$	$P = 0{,}99$
11	0,637	0,745
12	0,600	0,704
13	0,570	0,670
14	0,546	0,641
15	0,525	0,616
16	0,507	0,595
17	0,490	0,577
18	0,475	0,561
19	0,462	0,547
20	0,450	0,535
21	0,440	0,524
22	0,430	0,514
23	0,421	0,505
24	0,413	0,497
25	0,406	0,489
26	0,399	0,486
27	0,393	0,475
28	0,387	0,469
29	0,381	0,463
30	0,376	0,457

Si le test de Dixon est négatif, on applique le test de Grubbs :

- **Test de Grubbs :**

On classe les comptages par valeur croissante de x_1 à x_n et on examine les valeurs extrêmes x_n et x1 pour savoir si elles sont aberrantes

$$G_n = \frac{\sum_{i=1,n-1} (x_i - m_{n-1})^2}{\sum_{i=1,n} (x_i - m_n)^2}$$

avec m_{n-1} la moyenne calculée en ôtant la valeur extrême

Si $G_n <$ valeur critique des tables en fonction de n et du seuil de probabilité : Valeur x_n rejetée

n \ α	0,01	0,05
3	0,0001	0,0027
4	0,0100	0,0494
5	0,0442	0,1270
6	0,0928	0,2032
7	0,1447	0,2696
8	0,1948	0,3261
9	0,2411	0,3742
10	0,2831	0,4154
11	0,3211	0,4511
12	0,3554	0,4822
13	0,3864	0,5097
14	0,4145	0,5340
15	0,4401	0,5559
16	0,4634	0,5755
17	0,4848	0,5933
18	0,5044	0,6095
19	0,5225	0,6243
20	0,5393	0,6379
21	0,5548	0,6504
22	0,5692	0,6621
23	0,5827	0,6728
24	0,5953	0,6829
25	0,6071	0,6923
30	0,6565	0,7312
35	0,6942	0,7608
40	0,7239	0,7840
45	0,7481	0,8026
50	0,7682	0,8180
60	0,7994	0,8423
70	0,8229	0,8603
80	0,8411	0,8744
90	0,8558	0,8858
100	0,8678	0,8951
120	0,8864	0,9096
140	0,9002	0,9202

Application :

WDS	Nbre de comptages (n)	moy.	X^2	$\chi^2_{5\%}$	$\chi^2_{0,1\%}$
Comptage (coups) Pic échant. : 950, 1098, 989, 907 955, 922, 1017, 947	8	973,1	27,0	14,1	24,3

Valeur extrême p.r. à la moyenne : 1098

Test de Dixon : r_1^n = 0.424 < 0.468 : pas de rejet au risque 5%

Test de Grubbs : G_n = 0.322 < 0.326 : <u>rejet</u> au risque 5%

<u>Après filtrage :</u>

Pic échant. : moy.=955,3 n=7 X^2=8,8 $\chi^2_{5\%}$= 12,6

2 remarques …

Risque de rejeter comme aberrante une valeur qui en réalité appartient à la même distribution de Poisson que les autres mesures

Procédure de filtrage des comptages :
Procédure itérative jusqu'à élimination
de toutes les valeurs aberrantes

Les comptages suivent une distribution de Poisson

$$\Downarrow$$

Les méthodes statistiques relatives à ce type de distribution sont applicables

ESTIMATION DE LA VALEUR D'UN COMPTAGE

(maximum d'Intensité d'une raie)

La valeur "vraie" μ du comptage est inconnue

μ caractérise une *population*
Les n mesures réalisées ne sont qu'un *échantillon* (statistique) de la *population*

A partir de n mesures, à une position donnée en énergie du spectromètre

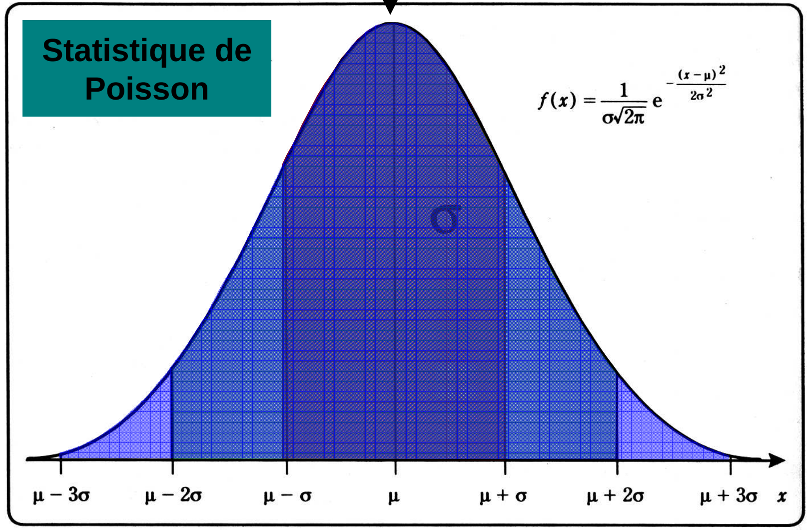
Valeur du comptage :

estimation par la moyenne $\boxed{m}$ des résultats des n comptages

Questions :

- **Quelle confiance accorder à l'estimation du max. Int. raie ?**
- **Avec quelle précision s'approche-t-on de la "vraie" valeur ?**

valeur moyenne



Probabilité de trouver la vraie valeur de μ dans un intervalle donné

(m : moyenne sur les n comptages)
(σ : écart-type sur les n comptages)

[m-σ ; m+σ] = 68.3%
car 68.3% des valeurs des comptages sont comprises dans cet intervalle

[m-2σ ; m+2σ] = 95.4%

[m-3σ ; m+3σ] = 99.7%

intervalle de confiance

niveau de confiance (1-α)

il y a + de 99 chances sur 100 pour que la vraie valeur de μ soit dans l'intervalle

La validité de la mesure en microanalyse X ne peut donc être exprimée qu'en terme de <u>probabilité</u>

Statistique pratique

EN ANALYSE X, DANS LA LITTERATURE ET L'USAGE COURANT….

- **Précision statistique d'un comptage de N photons**

Statistique de Poisson ($\sigma=\mu^{1/2}$)

$$N \pm 2\sigma = N \pm 2\sqrt{\mu} \approx N \pm 2\sqrt{N}$$ **(probabilité de 95,4%)**

précision stat. relative : $2\sqrt{N}/N = 2/\sqrt{N}$

- **anglo-saxons : (σ)** $N \pm 1\sigma$ **(probabilité de 68,3%)**

-**précision relative :** $\sqrt{N}/N = 1/\sqrt{N}$

Statistique pratique

EN ANALYSE X, DANS LA LITTERATURE ET L'USAGE COURANT….

I : intensité mesurée (coups/s)
t : temps de comptage (s)

N=I.t : valeur mesurée du comptage (coups)

Distribution de Poisson :

variance = $\sigma^2 = \mu \approx \mathbf{N}$

- **Précision statistique de l'Intensité d'une raie**

(2 variables de Poisson I_{pic} et I_{FC})

variance σ^2 pour une différence de 2 variables de Poisson :

$$N_{raie} = (I_{pic} - I_{FC})t \quad \Rightarrow \quad \sigma^2 = \sigma^2(I_{pic}t) + \sigma^2(I_{FC}t)$$

(probabilité de 68,3%)

précision relative :

$$\frac{\sigma}{\text{Int.raie}} = \frac{\sqrt{I_{PIC}.t + I_{FC}t.}}{I_{PIC}.t - I_{FC}.t} * 100$$

(en $1/\sqrt{t}$)

• Précision statistique relative d'une teneur massique

« k-ratio » ou concentration apparente

$$k_A = \frac{(N_{pic} - N_{FC})_{ech}}{(N_{pic} - N_{FC})_{tem}}$$

la teneur massique ne suit pas une distribution de Poisson

les lois statistiques de Poisson ou de Gauss ne sont plus applicables

Calcul simplifié (pratique mais faux ...)

Assimilé à un calcul d'erreur : $Z = \frac{X}{Y}$ $\Rightarrow$ $\frac{dZ}{Z} = \frac{dX}{X} + \frac{dY}{Y}$

précision relative :

$$\cancel{\sqrt{\sigma_{rel}^2(ech) + \sigma_{rel}^2(tem)} = \sqrt{\left[\frac{\sqrt{(N_{pic}+N_{FC})_{ech}}}{(N_{pic}+N_{FC})_{ech}}\right]^2 + \left[\frac{\sqrt{(N_{pic}+N_{FC})_{tem}}}{(N_{pic}+N_{FC})_{tem}}\right]^2}}$$

faux !!!

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

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

	Int.vraie (inconnue) (cps/s)	durée du comptage (s)	nombre total de coups mesurés (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 :

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

Int.mesurées

Int.vraies

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

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

Après simplification :

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

Equation du 2nd degré en C_{app} :

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

racines C_{app1} et C_{app2} : bornes de l'intervalle de confiance de C_{app} au seuil de confiance α choisi

valeurs critiques pour un degré de liberté

α (%)	10	5	2.5	1.0	0.5	0.1
χ^2	2.71	3.84	5.02	6.63	7.88	10.8

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

Intervalle de confiance au seuil de confiance 99 % > Intervalle de confiance au seuil de confiance 90 %

CALCUL DE LA PRECISION STATISTIQUE de la teneur massique à partir de l'ECART-TYPE et de l' INTERVALLE DE CONFIANCE -

T.B.A. (1977)

$$= \sqrt{\left[\frac{\sqrt{(N_{pic}+N_{FC})_{ech}}}{(N_{pic}+N_{FC})_{ech}}\right]^2 + \left[\frac{\sqrt{(N_{pic}+N_{FC})_{tem}}}{(N_{pic}+N_{FC})_{tem}}\right]^2}$$

En toute rigueur, ce calcul est faux !

Microsonde de Castaing (WDS) :

niveau de confiance de 95%

Andradite : 15 kV – 30 nA – $t_{pic + FC}$ = 20s.

Témoins : I_{sonde} adapté tel que : 10.000 cps/s sur pic

			wt %	Pic cps/s	FC cps/s	Tps pic s.	Tps FC s.	σ % std seuil 95%	σ %éch seuil 95%	σ %total seuil 95%	écart-type μ+2σ 4σ% seuil 95%	int. de confiance ΔC[C1;C2] ΔC/C% seuil 95%
											précision stat. relative	
andradite	Si	TAP	**16.4**	10000	74.4	18.5	1.5	0.23	0.23	0.33	**1.30**	**1.30**
andradite	Ca	PET	**23.8**	6469	22.4	18.8	1.2	0.23	0.29	0.37	**1.48**	**1.50**
andradite	Fe	LLiF hp	**21.9**	3742	19	18.7	1.3	0.23	0.38	0.44	**1.77**	**1.80**
andradite	O	LPC1	**37.4**	5819	118.2	17.5	2.5	0.23	0.32	0.39	**1.57**	**1.60**
andradite	Mg	TAP	**0.5**	236.4	68.4	13.0	7.0	0.23	2.30	2.31	**9.25**	**12.20**
	Pour une conc.(Mg) 10 fois plus faible											
	Mg	TAP	**0.05**	*85.3*	*68.4*	*10.5*	*9.5*	0.23	15.51	*15.51*	**62.04**	**94.00**

(Coll. C. Fournier – Cameca)

La précision statistique relative calculée à partir de l'écart-type est plus optimiste

Applications connexes

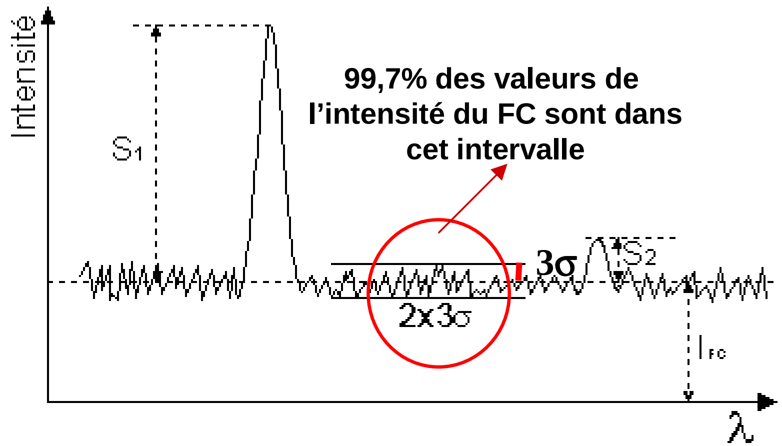
OPTIMISATION DES TEMPS DE COMPTAGE

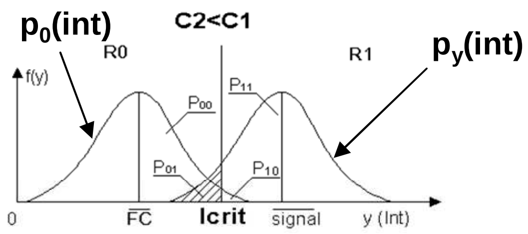
✓pour une <u>précision donnée</u>, quelle est la durée d'acquisition totale minimum ?
t_e , α_e t_e , t_t , α_t t_t optimum

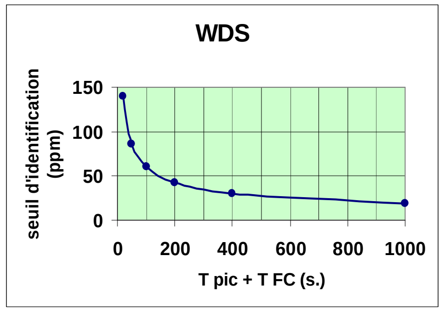
✓ pour une <u>durée d'acquisition totale</u>, quelle est la meilleure précision de la mesure, avec une répartition optimale des différents temps de comptage ?

SEUIL DE DETECTION

La plus faible concentration qui peut être détectée avec un certain <u>niveau de confiance</u>
Limite au-delà de laquelle on distingue une raie caractéristique du fond continu







$$Avec: \alpha_e = 1 : C\min = \frac{C_t}{I_t - B_t}.ZAF.f(\alpha,\beta).\sqrt{\frac{B_e}{t_e}}$$

CONCLUSION

En microanalyse, le calcul de l'incertitude totale est très complexe et doit tenir compte à la fois des incertitudes liées à l'échantillon, à l'instrument, aux conditions opératoires et à la quantification : *(Cf. exposé C. Merlet)*

Les calculs statistiques présentés dans cet exposé ne concernent que la dispersion statistique liée au caractère aléatoire de l'émission X.

C'est un outil puissant qui permet de :
- vérifier la qualité des analyses,
- connaître la précision de la mesure,
- optimiser les conditions d'analyse,
- déterminer les limites de détection
- …

Mais la précision statistique ne prend pas en compte les erreurs de mesure

Merci de votre attention