



GROUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES

En convention de coopération avec la Société Française de Physique



Journées pédagogiques GN-MEBA – Paris, 2-3 décembre 2021

Statistique, calcul d'erreur, de limite de détection,
d'intervalles de confiance en analyse X

E. CADEL

*Groupe de Physique des Matériaux UMR CNRS 6634
UFR Sciences et Techniques - 76 Saint Etienne du Rouvray*



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

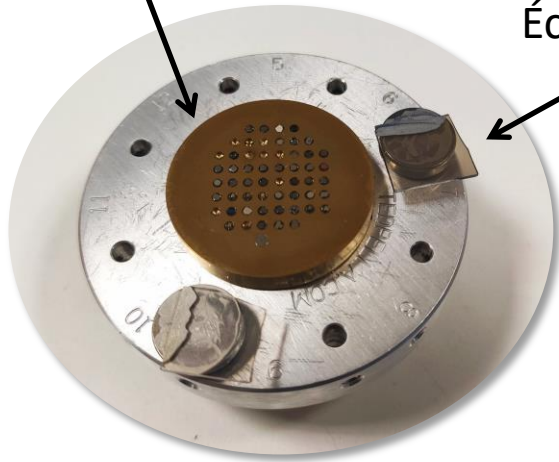
Exposé J. Ruste, réunion GN MEBA, Déc. 2005

Notions de traitement statistique F. ROBAUT, Formation continue

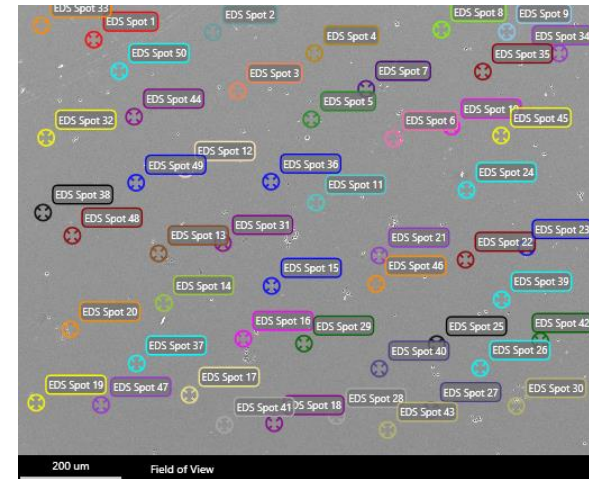
Circuit d'intercomparaison

Standards

Échantillon inconnu

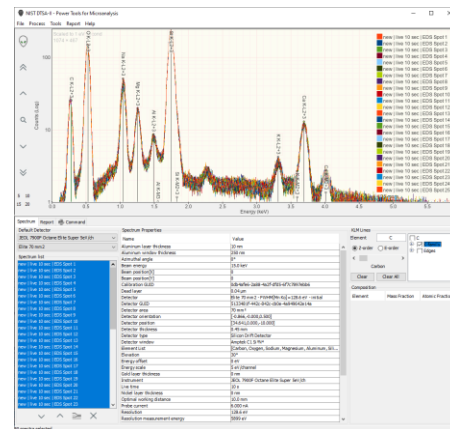
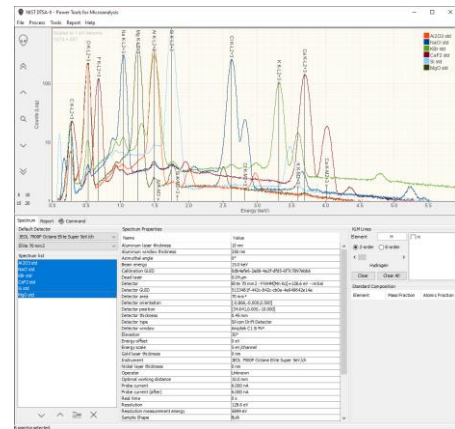


Conditions exp. : HT, courant, WD, tps → n mesures



Spectres - standards

Spectres - Échantillon inconnu



➔ Teneur massique C_i (%wt) de chaque élément i

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

Calcul de l'écart-type
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

Variance = σ^2

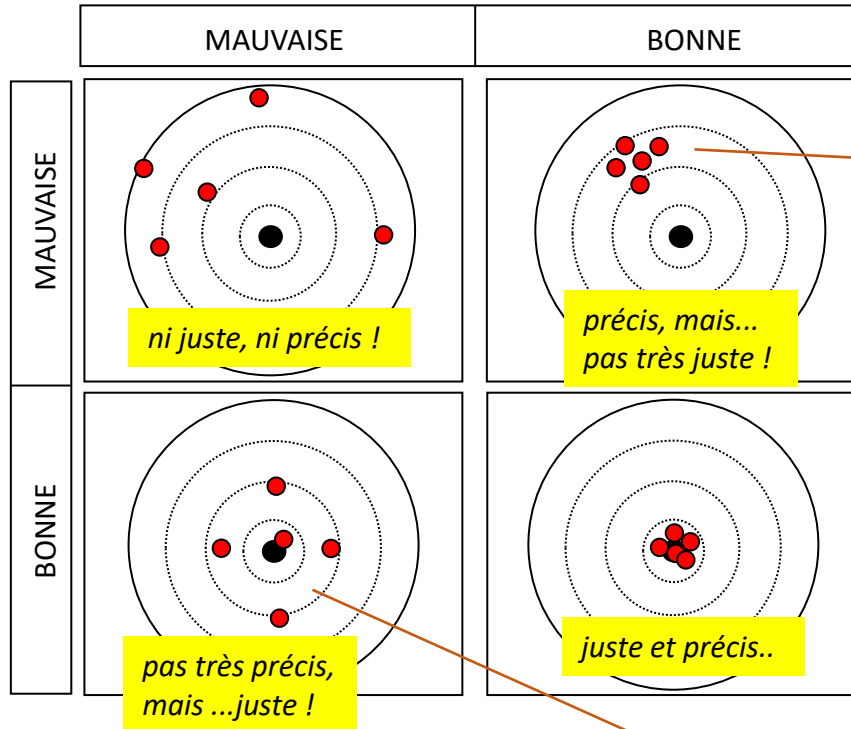
<https://www.nist.gov/services-resources/software/nist-dtsa-ii>

JUSTESSE et PRECISION

PRECISION

doit être évaluée et vérifiée
par des tests statistiques
(variance, chi2...) et le tri des
données

JUSTESSE
OU
EXACTITUDE



Une teneur massique peut être mesurée
avec une bonne précision statistique
(faible dispersion des mesures)
mais être éloignée de la teneur vraie

Doit être évaluée et vérifiée par des échantillons tests
(**circuit d'inter-comparaison**).
Accord entre la mesure analytique et la valeur vraie
→ la différence, c'est l'erreur.

Inversement :
on peut réaliser une série de mesures
avec une mauvaise précision statistique
mais les mesures peuvent être justes

Intérêts des techniques de calculs statistiques en microanalyse ?

- ➔ Vérifier la qualité de ses analyses (distribution), trier les comptages, éliminer des valeurs aberrantes
 - ➔ Comparer des analyses entre elles
 - ➔ Indiquer la précision de ses résultats dans un intervalle de confiance choisi
- ➔ Rechercher les meilleures conditions expérimentales pour optimiser :
 - le temps de comptage
 - limite de détection
 - etc...

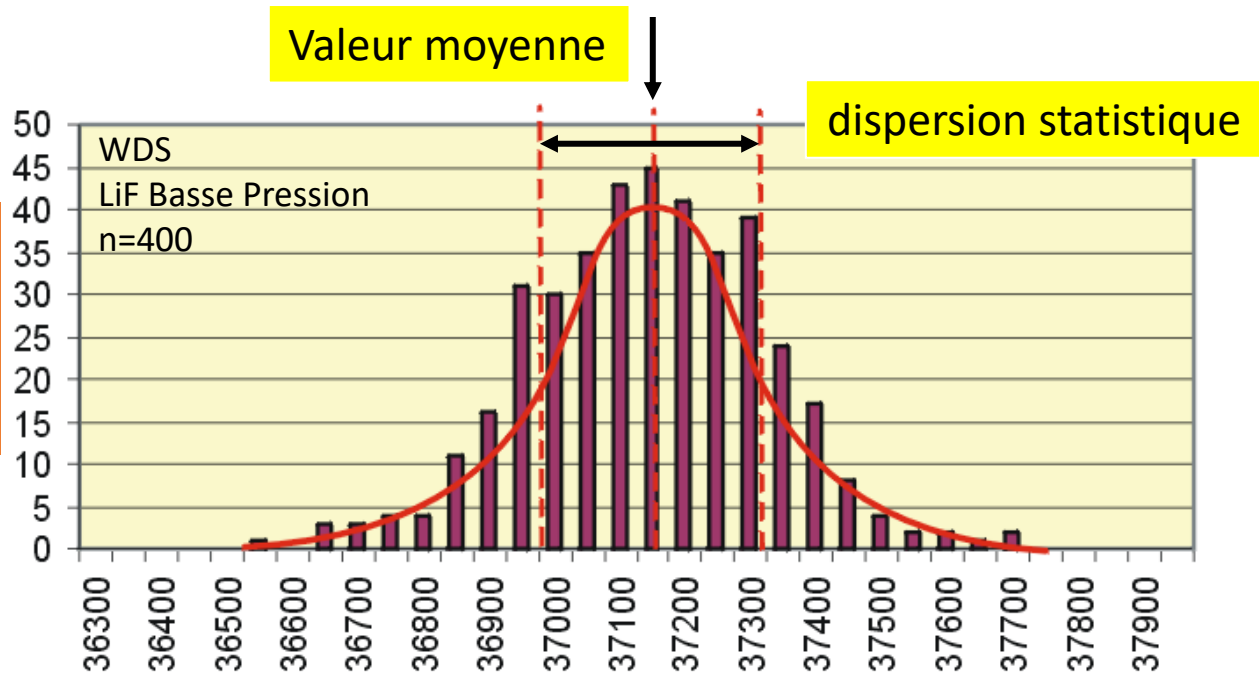
Comment vérifier la qualité de mes analyses... ?

STATISTIQUE DE COMPTAGE

Les principales émissions observées en microanalyse (et en MEB) présentent une dispersion statistique naturelle. Les intensités mesurées présentent un caractère aléatoire mais dispersées autour d'une valeur moyenne.

Si on répète n fois la même mesure dans les mêmes conditions d'analyse (HT, Courant, tps) et si l'on trace à une position donnée en énergie ou λ du spectre, la distribution des intensités collectées, on obtient :

→ un histogramme centré sur une valeur moyenne

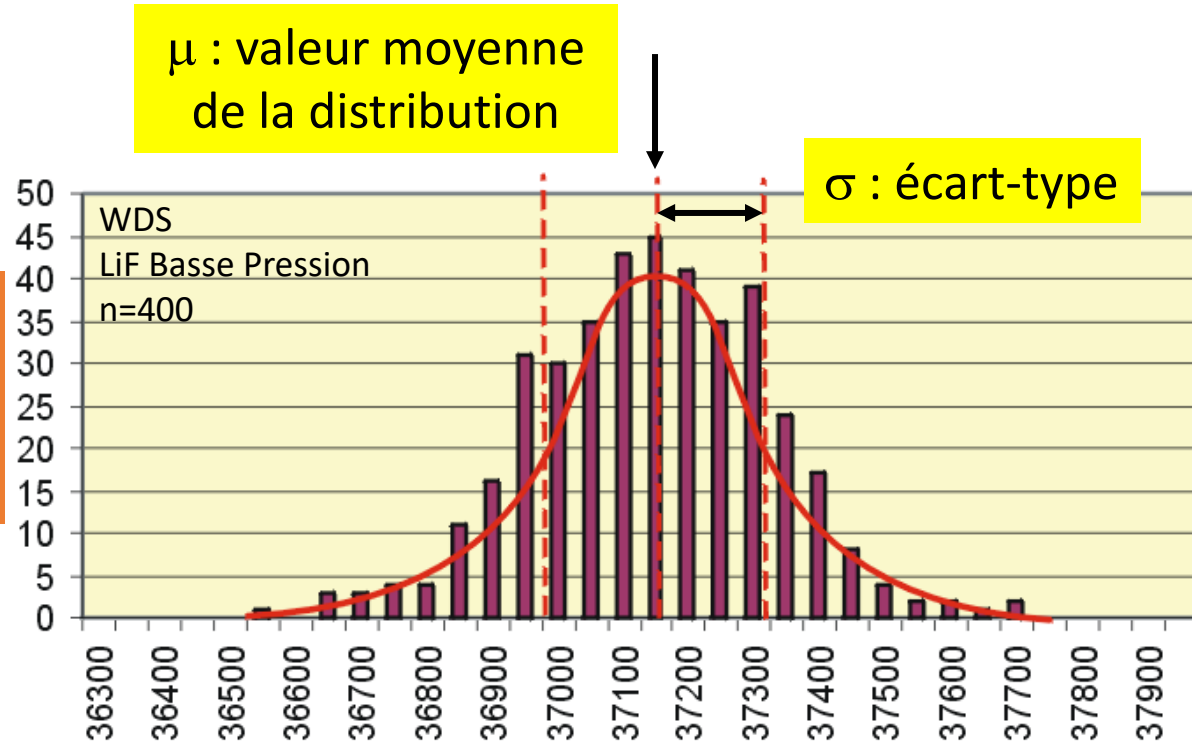


fréquence
d'observation
d'une valeur du
comptage

valeur du comptage : nombre de coups

DISTRIBUTION DE POISSON

à une position donnée en énergie ou λ du spectre collecté



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

σ caractérise la dispersion des valeurs de x autour de la valeur moyenne μ , $\sigma = \sqrt{\mu}$

Dans la distribution de Poisson la variance, σ^2 , est égale à la moyenne μ !

Dans un 1^{er} temps...CONTRÔLE DES COMPTAGES des photons X

Mes comptages suivent t'-ils effectivement une distribution de Poisson ?

(on ne parle pas des valeurs de concentrations mesurées)

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

On teste l'hypothèse H_0 du caractère Poissonien des mesures :

TEST du Chi-2

m : moyenne des comptages

N : valeur mesurée du comptage

n : nombre de mesures

Calcul de la somme des carrés des écarts à la moyenne :
$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1,n} (N_i - m)^2}{m}$$

Comparer $\chi^2_{calculé}$ aux valeurs critiques de χ^2 (données par les tables),
fonction du nombre n de mesures, au seuil de confiance (risque) α choisi (5%)

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

CONTRÔLE DES COMPTAGES – Exemple de test du Chi-2

n = 21 mesures

ν : degrés de liberté = n – 1 = 20

Calcul de la somme des carrés des écarts à la moyenne des 21 comptages → $\chi^2_{calculé}$

Tableau 7 – Distribution de χ^2

| ν | α | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|---------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0,999 5 | 0,999 | 0,995 | 0,99 | 0,98 | 0,95 | 0,90 | 0,80 | 0,70 | 0,50 | 0,30 | 0,20 | 0,10 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,005 | 0,001 | 0,0001 |
| 19 | 4,912 | 5,407 | 6,844 | 7,633 | 8,567 | 10,117 | 11,651 | 13,716 | 15,352 | 18,338 | 21,689 | 23,900 | 27,204 | 30,144 | 33,687 | 36,191 | 38,582 | 43,820 | 45,973 |
| 20 | 5,398 | 5,921 | 7,434 | 8,260 | 9,237 | 10,851 | 12,443 | 14,578 | 16,266 | 19,337 | 22,775 | 25,038 | 28,412 | 31,410 | 35,020 | 37,566 | 39,997 | 45,315 | 47,498 |

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

→ Si $\chi^2_{calculé} <$ valeur critique de χ^2 au seuil α 5% = 31.4)

l'hypothèse Ho du caractère Poissonien des mesures est validée, les comptages obtenus sont bien extraits d'une distribution de Poisson, mesures acceptées.

→ Si $\chi^2_{calculé} >$ 31.4

on élimine une des valeurs extrêmes (la plus éloignée de la moyenne) et on re-calcule le χ^2 et ainsi de suite... par itération, jusqu'à obtenir une valeur correcte du χ^2 .

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{x}_1 et d'écart-type s_1

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

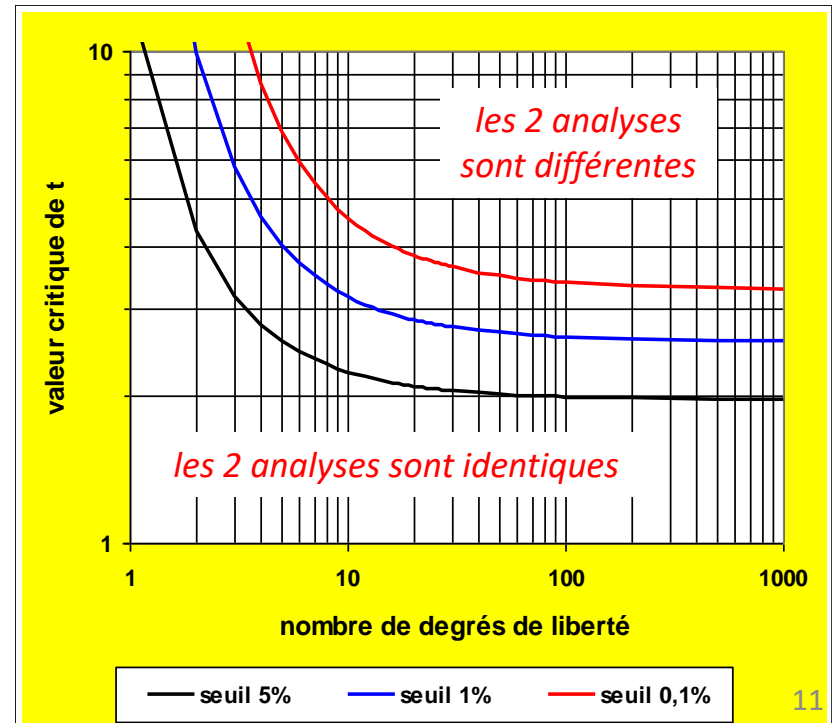
On calcule le « t » de Student :
$$|t| = \frac{|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|}{s_c \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

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

Hypothèse H_0 : les deux analyses sont identiques

On la rejette si : $|t| \geq t_{1-\alpha/2}^{n_1+n_2-2}$
au seuil de probabilité α

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



Comment éliminer les valeurs aberrantes
dans une série de données analytiques... ?

par exemple si le $\chi^2_{calculé} > 31.4 \dots$

FILTRAGE STATISTIQUE DES COMPTAGES

Si le **test Chi-2** met en évidence des **mesures anormalement dispersées** dû à une ou plusieurs **valeurs aberrantes** dans la série de comptages ?

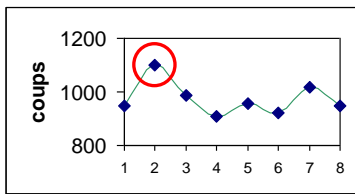


Test statistique des valeurs suspectes que sont les valeurs extrêmes de la série de comptage :

- repérer les valeurs aberrantes (trier par valeurs croissantes), les rejeter
- conserver le reste des mesures de la série de comptages

Test de Dixon – Test de Grubbs

FILTRAGE STATISTIQUE DES COMPTAGES



TEST DU Chi-2

| Comptage WDS | Nbre de comptages (n) | moy. | $\chi^2_{calculé}$ | $\chi^2_{5\%}$ | $\chi^2_{0,1\%}$ |
|--|-----------------------|-------|--------------------|----------------|------------------|
| 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)

$\chi^2 \gg \chi^2(0,1\%) \Rightarrow$ valeurs aberrantes

• Test de Dixon :

Classer les comptages par valeur croissante de x_1 à x_n .
La valeur extrême x_n (ou x_1) est-elle aberrante ?
(compare les intervalles entre x_n et x_{n-1})

$$r_1^n = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

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

• Test de Grubbs :

Classer les comptages par valeur croissante
de x_1 à x_n . La valeur extrême x_n est-elle aberrante ?
(compare les variances sans et avec la valeur suspecte)

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

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

m_{n-1} : moyenne sans la valeur extrême suspecte

Application : Valeur extrême / à la moyenne : 1098

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

Test de Grubbs : $G_n = 0.322 < 0.326$: rejet au risque 5%

Après filtrage :

Int. Pic échant. : moyenne = 955,3 n=7 $\chi^2 = 8,8$
écart-type = 37,5 (61,2 avant filtrage)

$< \chi^2_{5\%} = 12,6$



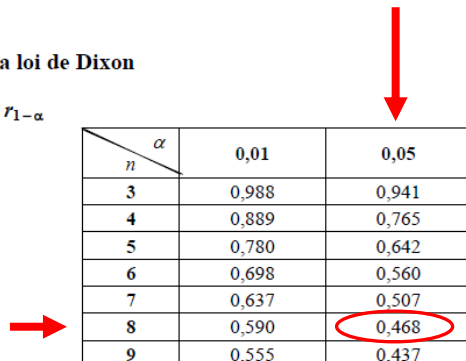
Test de Dixon – Test de Grubbs

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

Table de la loi de Dixon

Valeur de $r_{1-\alpha}$



| $n \backslash \alpha$ | 0,01 | 0,05 |
|-----------------------|-------|-------|
| 3 | 0,988 | 0,941 |
| 4 | 0,889 | 0,765 |
| 5 | 0,780 | 0,642 |
| 6 | 0,698 | 0,560 |
| 7 | 0,637 | 0,507 |
| 8 | 0,590 | 0,468 |
| 9 | 0,555 | 0,437 |
| 10 | 0,527 | 0,412 |
| 11 | 0,745 | 0,637 |
| 12 | 0,704 | 0,600 |
| 13 | 0,670 | 0,570 |
| 14 | 0,641 | 0,546 |
| 15 | 0,616 | 0,525 |
| 16 | 0,595 | 0,507 |
| 17 | 0,577 | 0,490 |
| 18 | 0,561 | 0,475 |
| 19 | 0,547 | 0,462 |
| 20 | 0,535 | 0,450 |
| 21 | 0,524 | 0,440 |
| 22 | 0,514 | 0,430 |
| 23 | 0,505 | 0,421 |
| 24 | 0,497 | 0,413 |
| 25 | 0,489 | 0,406 |
| 26 | 0,486 | 0,399 |
| 27 | 0,475 | 0,393 |
| 28 | 0,469 | 0,387 |
| 29 | 0,463 | 0,381 |
| 30 | 0,457 | 0,376 |

4

FRANK E. GRUBBS

TABLE 1
Table of Critical Values for T (One-sided Test) When Standard Deviation is Calculated from the Same Sample

| Number of Observations n | 5% Significance Level | 2.5% Significance Level | 1% Significance Level |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| 3 | 1.15 | 1.15 | 1.15 |
| 4 | 1.40 | 1.48 | 1.49 |
| 5 | 1.67 | 1.71 | 1.75 |
| 6 | 1.82 | 1.89 | 1.94 |
| 7 | 1.94 | 2.02 | 2.10 |
| 8 | 2.03 | 2.13 | 2.22 |
| 9 | 2.11 | 2.21 | 2.32 |
| 10 | 2.18 | 2.29 | 2.41 |
| 11 | 2.23 | 2.36 | 2.48 |
| 12 | 2.29 | 2.41 | 2.55 |
| 13 | 2.33 | 2.46 | 2.61 |
| 14 | 2.37 | 2.51 | 2.66 |
| 15 | 2.41 | 2.55 | 2.71 |
| 16 | 2.44 | 2.59 | 2.75 |
| 17 | 2.47 | 2.62 | 2.79 |
| 18 | 2.50 | 2.65 | 2.82 |
| 19 | 2.53 | 2.68 | 2.85 |
| 20 | 2.56 | 2.71 | 2.88 |
| 21 | 2.58 | 2.73 | 2.91 |
| 22 | 2.60 | 2.76 | 2.94 |
| 23 | 2.62 | 2.78 | 2.96 |
| 24 | 2.64 | 2.80 | 2.99 |
| 25 | 2.66 | 2.82 | 3.01 |
| 30 | 2.75 | 2.91 | |
| 35 | 2.82 | 2.98 | |
| 40 | 2.87 | 3.04 | |
| 45 | 2.92 | 3.09 | |
| 50 | 2.96 | 3.13 | |
| 60 | 3.03 | 3.20 | |
| 70 | 3.09 | 3.26 | |
| 80 | 3.14 | 3.31 | |
| 90 | 3.18 | 3.35 | |
| 100 | 3.21 | 3.38 | |

$$T_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad s = \left\{ \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right\}^{\frac{1}{2}} = \left\{ \frac{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{n(n-1)} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$T_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$$

Note: Values of T for $n \leq 25$ are based on those given in Reference [8]. For $n > 25$, the values of T are approximated. All values have been adjusted for division by $n - 1$ instead of n in calculating s .

Comptage : spectre EDS ou WDS



Contrôle des comptages : suivent t'-ils une distribution de Poisson ?



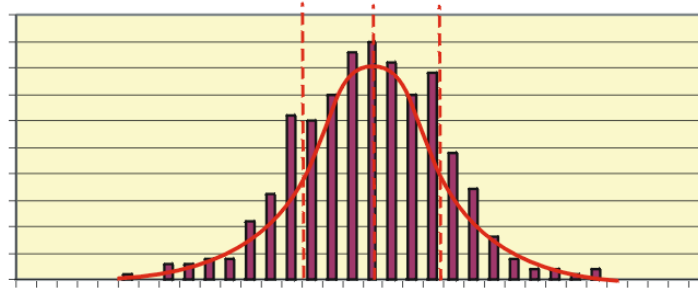
éliminer les valeurs aberrantes



Quelle est la précision de mes mesures expérimentales... ?

ESTIMATION DE LA VALEUR D'UN COMPTAGE

La valeur “vraie” du comptage μ est inconnue.



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

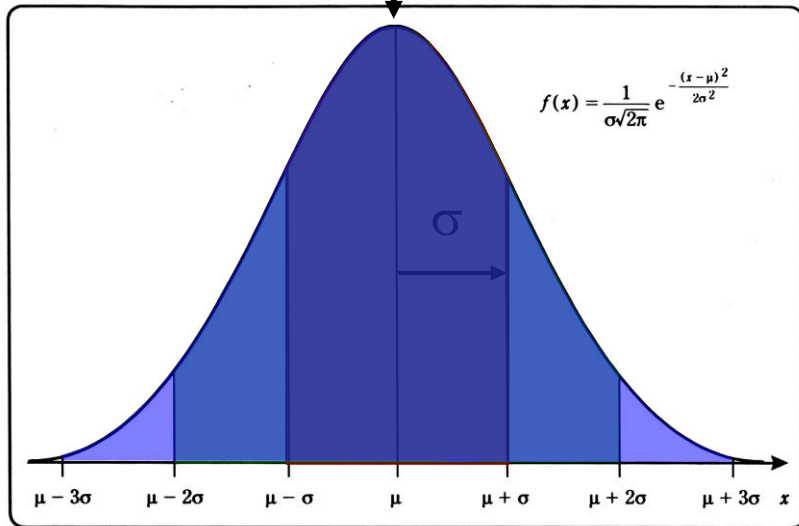
→ estimation de μ (valeur moyenne de la distribution)

Avec quelle précision s'approche-t-on de la “vraie” valeur ?

Quelle confiance accorder à l'estimation de la valeur de ce comptage ?

Probabilité de trouver la vraie valeur de l'intensité d'une raie dans un intervalle de confiance donné (et choisi)

m : valeur moyenne



Si les comptages suivent une distribution de Poisson..

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

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

$[m-2\sigma ; m+2\sigma] = 95.4\%$

intervalle de
confiance

niveau de
confiance $(1-\alpha)$

$[m-3\sigma ; m+3\sigma] = 99.7\%$

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 probabilité

Précision statistique d'un comptage de N photons :

- 2σ , probabilité de 95,4%

$$N \pm 2\sigma = N \pm 2\sqrt{\mu} \approx N \pm 2\sqrt{N}$$

- σ , probabilité de 68,3%

$$N \pm \sigma$$

Précision statistique relative :

$$2\sqrt{N}/N = 2/\sqrt{N}$$

$$\sqrt{N}/N = 1/\sqrt{N}$$

Valeur mesurée du comptage (N) sur raie caractéristique:

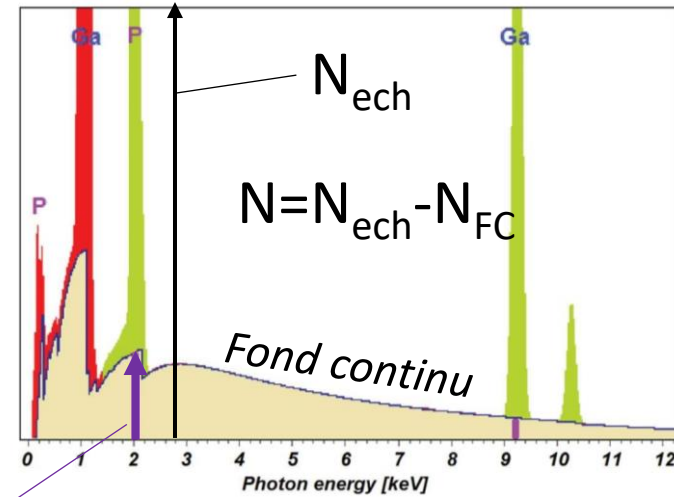
N = nombre de coups mesurés après soustraction du fond continu (WDS max intensité, EDS intégral du pic)

Précision statistique relative sur la mesure du comptage :

→ différence de 2 variables de Poisson I_{pic} et I_{FC} , on écrit la variance σ^2 (loi de propagation des erreurs) :

$$\sigma^2 = \sigma^2(I_{pic} \cdot t_o) + \sigma^2(I_{FC} \cdot t) \approx I_{pic} \cdot t_o + I_{FC} \cdot t$$

soit $precision\ relative\ (\%) = \frac{\sigma}{Int.raie} = \frac{\sqrt{I_{PIC} \cdot t_o + I_{FC} \cdot t}}{I_{PIC} \cdot t_o - I_{FC} \cdot t} \times 100$
 (probabilité de 68,3%)



N_{FC} Comptage (N) = Int (coups/s) x tps (s)

Précision statistique relative d'une teneur massique

La teneur massique est calculée à partir de l'expression de la concentration apparente qui est le rapport de deux variables poissonniennes.

$$\text{Concentration apparente} = \frac{N_{\text{éch}} - N_{FC \text{ éch}}}{N_{\text{tém}} - N_{FC \text{ tém}}}$$

Or le rapport de deux variables poissonniennes n'est pas poissonien et ne suit pas une loi normale

$$\sigma_{C_{app}}^2 = \sigma_{\text{éch}}^2 + \sigma_{\text{tém}}^2 \quad \text{faux !!!}$$

→ Assimilation à un calcul d'erreur : $Z = X / Y \rightarrow dZ / Z = dX / X + dY / Y$

On écrit :

$$\text{précision relative} = \sqrt{\sigma_{rel.\text{éch}}^2 + \sigma_{rel.\text{témoin}}^2} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{I_{\text{éch}} \cdot t_o + I_{FC \text{ éch}} \cdot t}}{I_{\text{éch}} \cdot t_o - I_{FC \text{ éch}} \cdot t}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{I_{\text{tém}} \cdot t' + I_{FC \text{ tém}} \cdot t''}}{I_{\text{tém}} \cdot t' - I_{FC \text{ tém}} \cdot t''}\right)^2}$$

En toute rigueur, ce calcul est faux !

la teneur massique ne suit pas une distribution de Poisson

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

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 cps <u>mesurés</u> (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 :

$$C_{app} = \frac{I_{éch} - I_{FC éch}}{I_{tém} - I_{FC tém}}$$

Estimateur de la concentration apparente :

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

TEST du CHI-2 SUR L'ESTIMATEUR de $C_{apparente}$:

observés \swarrow \nwarrow vrais

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

Après simplification :

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

Équation du 2nd 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

| | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| α (%) | 90 | 95 | 97.5 | 99 | 99.5 | 99.9 |
| χ^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 SIMAP Grenoble INP)

CALCUL DE LA PRECISION STATISTIQUE de la teneur massique à partir de l'intervalle de confiance

Microsonde de Castaing (WDS) :

Andradite : 15 kV – 30 nA , $t_0 + t = t' + t'' = 20$ s.

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

(Coll. C. Fournier – Cameca)

niveau de confiance de 95%

| | | | | | | | | | | Méthodo écart-type | Méthodo interv. de confiance (Ancy) | |
|-----------|--------------------|---------|------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|--|-------|
| | | | | | | | | | | $\mu \pm 2\sigma$ | $\Delta C[C1;C2]$ | |
| | | | | | | | | | | 4σ% | $\Delta C/C\%$ | |
| | | | | | | | | | | seuil 95% | seuil 95% | |
| | | | | | | | | | | précision stat. relative | | |
| | | wt % | Pic cps/s I_{ech} | FC cps/s B_{ech} | Tps pic s. t_0 | Tps FC s. t | σ % std seuil 95% | σ %éch seuil 95% | σ %total seuil 95% | | | |
| andradite | Si | TAP | 16.4 | 10000 | 74.4 | 18.5 | 1.5 | 0.23 | 0.23 | 0.33 | 1.30 | 1.30 |
| | Ca | PET | 23.8 | 6469 | 22.4 | 18.8 | 1.2 | 0.23 | 0.29 | 0.37 | 1.48 | 1.50 |
| | Fe | LLiF hp | 21.9 | 3742 | 19 | 18.7 | 1.3 | 0.23 | 0.38 | 0.44 | 1.77 | 1.80 |
| | O | LPC1 | 37.4 | 5819 | 118.2 | 17.5 | 2.5 | 0.23 | 0.32 | 0.39 | 1.57 | 1.60 |
| | 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) | | nc. | 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 | |



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

OPTIMISATION DES TEMPS DE COMPTAGE

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

Analyse préliminaire
(échantillon de composition inconnue)

I_e, B_e, I_t, B_t mesurés

OU

Programme de simul. de spectres
(composition présumée de l'échantillon)

I_e, B_e, I_t, B_t estimés

- pour une précision donnée, quelle est la durée d'acquisition totale minimum ?



$t_e, \alpha_e t_e, t_t, \alpha_t t_t$ optimums

- pour une durée d'acquisition totale, quelle est la meilleure précision de la mesure, avec une répartition optimale des différents temps de comptage ?

OPTIMISATION DES TEMPS DE COMPTAGE

Connaissant les Int. Pic et FC, répartir au mieux $T_{\text{acq. total}}$ pour obtenir la meilleure précision statistique
 $T_{\text{acq. total}}$ donné \rightarrow minimiser l'intervalle de confiance

Statistique de Ancey et al. : Minimiser le discriminant de l'équation du 2nd degré (statistique de χ^2)

WDS : $T = t_e + \alpha_e t_e + t_t + \alpha_t t_t$

Temps optimisés (WDS) :

Échantillon : $t_e = K.T. \frac{\sqrt{I_e}}{I_e - B_e}$ $\alpha_e \cdot t_e = K.T. \frac{\sqrt{B_e}}{I_e - B_e}$

Témoin : $t_t = K.T. \frac{\sqrt{I_t}}{I_t - B_t}$ $\alpha_t \cdot t_t = K.T. \frac{\sqrt{B_t}}{I_t - B_t}$

avec : $\frac{1}{K} = \frac{\sqrt{I_e} + \sqrt{B_e}}{I_e - B_e} + \frac{\sqrt{I_t} + \sqrt{B_t}}{I_t - B_t}$

EDS : $T = t_e + t_t$ $\alpha_e = \alpha_t = 1$

Temps optimisés (EDS) :

Échantillon : $t_e = K.T. \frac{\sqrt{I_e + B_e}}{I_e - B_e}$ Témoin : $t_t = K.T. \frac{\sqrt{I_t + B_t}}{I_t - B_t}$

avec : $\frac{1}{K} = \frac{\sqrt{I_e + B_e}}{I_e - B_e} + \frac{\sqrt{I_t + B_t}}{I_t - B_t}$

Précision statistique relative de la teneur massique pour des temps de comptage optimisés :

au seuil de confiance choisi $\rightarrow \chi^2$ $\left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2 = \frac{4\chi^2}{K^2 \cdot T}$ Si Tps \nearrow alors $\Delta C / C \searrow$

Application méthode Ancy sur un échantillon (standard) Al₂Cu Mesures WDS et EDS

(Travaux de Florence Robaut - SIMAP Grenoble INP)

Exemple : Dosage de Al dans Al₂Cu

Conditions d'acquisition avec temps de comptage standard et taux de comptage standard

| | | <u>WDS</u> | |
|---------------------|-------|-----------------------------|--------------------------|
| | | Spectro BP TAP, 15kV | |
| Al K α | | Pic | FC ± 600 |
| | | cps/s | cps/s |
| temps de comptage : | t_e | <u>10s</u> | $\alpha_e t_e$ <u>5s</u> |
| Echantillon | | 12898.5 | 95.4 |
| Al ₂ Cu | | | $I_s=20\text{nA}$ |
| Al (45.9 Wt%) | | | |
| Témoin | t_t | 11328.1 | $\alpha_t t_t$ 67.3 |
| Al pur | | | $I_s=5\text{nA}$ |

→ Calcul de $C_{\text{app}1}$ et $C_{\text{app}2}$: bornes de l'intervalle de confiance de C_{app} au seuil de confiance $(1-\alpha)$ choisi.

| | | <u>EDS</u> | |
|---------------------|-------|-----------------------------------|--------------------|
| | | <u>SiLi</u> , fenêtre mince, 15kV | |
| | | Pic (1.2x FWHM) | FC |
| | | cps/s | cps/s |
| temps de comptage : | t_e | <u>100s</u> | t_e <u>100s</u> |
| Echantillon | | 183.7 | 3.1 |
| Al ₂ Cu | | | $I_s=0.2\text{nA}$ |
| Témoin | t_t | 665.9 | t_t 2.8 |
| Al pur | | | $I_s=0.2\text{nA}$ |

Cte. de temps la + élevée
(meilleure résolution en énergie)
 I_{sonde} tel que ≈ 1000 cps/s. entrée du détecteur
30% temps mort

Optimisation des temps de comptage

→ Calcul de l'intervalle de confiance et de la précision statistique relative $\Delta C/C$ sur la teneur massique en Al (avec un niveau de confiance choisi de 95 %)

Exemple : Dosage de Al dans Al₂Cu

Wt(%) Al
Int. confiance

WDS

46.20

[45.83;46.58]

EDS

45.4

[44.64;46.15]

$\Delta C_{app}/C_{app}$
calculé en utilisant les temps
d'acquisition initiaux

$$C_{app} = \frac{I_{éch} - I_{FC éch}}{I_{tém} - I_{FC tém}}$$

$\xrightarrow{C_{app1}}$ **1.6%**
 $\xrightarrow{C_{app2}}$

3.3%

Ttotal=30s

Ttotal=200s

temps optimisés

t_e = 18.10s

t_e = 132.0s

α_e t_e = 1.56s

t_t = 68.0s

t_t = 9.64s

α_t t_t = 0.74s

$\Delta C_{app}/C_{app}$
calculé en utilisant les temps
d'acquisition optimisés

1.3%

3.2%

(amélioration de 20 %)

Optimisation des temps de comptage

→ pour une même durée d'acquisition T_{total} en WDS et EDS.

Exemple : Dosage de Al dans Al_2Cu

| | <u>WDS</u> | <u>EDS</u> |
|--------------------------------|---|--------------------------------|
| | Ttotal=30s | Ttotal=30s |
| temps optimisés | $t_e = 18.10s$ $\alpha_e t_e = 1.56s$ $t_t = 9.64s$ $\alpha_t t_t = 0.74s$ | $t_e = 10.2s$ $t_t = 19.8s$ |
| $\Delta C/C$ | 1.3% | 8.2% |

→ **WDS : meilleure précision statistique**

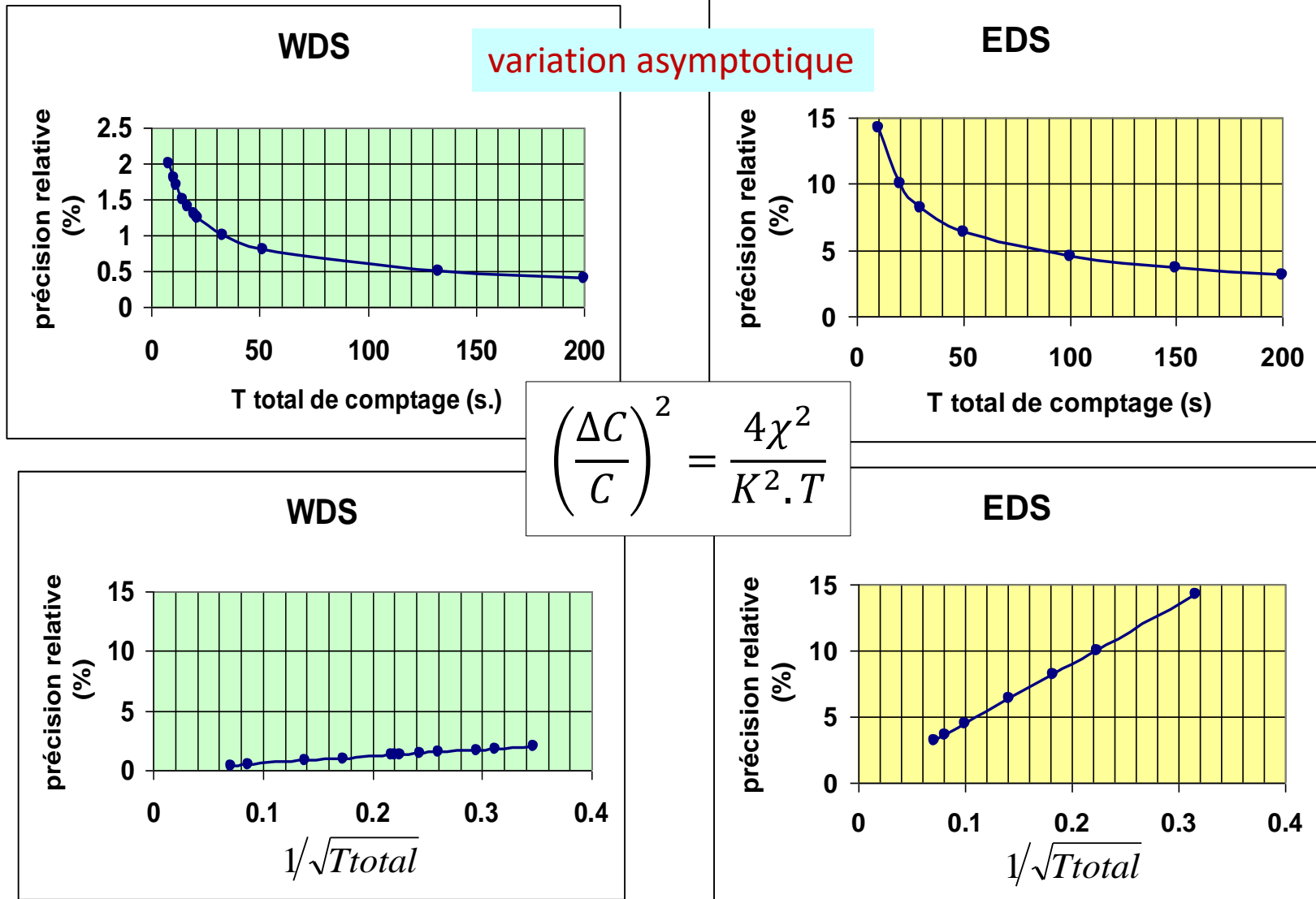
Si T_{total} ↓ alors $\Delta C/C$ ↑

Taux de comptage autorisés plus élevés

Meilleur rapport *Intensité Pic / Intensité Fond Continu*

Exemple : Dosage de Al dans Al₂Cu

Evolution de la précision statistique relative ($\Delta C/C$) sur la teneur massique en Al en fct. de T_{total} d'acq.
niveau de confiance 95 %



Gain d'un facteur 2 sur la précision statistique relative → compter 4 fois plus longtemps

Autre approche de la précision statistique sur C_{app}

(T.O. Ziebold 67, E. Lifshin 99, R. B. Marinenko 2010)

fond continu

$$\text{Conc. apparente} = k = I_{\text{inconnu}} / I_{\text{standard}} = \frac{N_{\text{éch}} - B_{\text{éch}}}{N_{\text{tém}} - B_{\text{tém}}}$$

or pour $y = a \cdot x_1 \cdot x_2$, and $\frac{\partial y}{\partial x_1} = a \cdot x_2$, $\frac{\partial y}{\partial x_2} = a \cdot x_1$, on écrit $\frac{\sigma_c^2(y)}{y^2} = \frac{\sigma^2(x_1)}{x_1^2} + \frac{\sigma^2(x_2)}{x_2^2}$

d'où l'expression de la précision statistique relative suivante :

Nombre de coups moyen

$$\sigma_k^2 = k^2 \left[\frac{\bar{N} + \bar{N} (B)}{n(\bar{N} - \bar{N} (B))^2} + \frac{\bar{N}_s + \bar{N}_s (B)}{n'(\bar{N}_s - \bar{N}_s (B))^2} \right]$$

où n et n' sont respectivement le nombre de mesures sur l'échantillon et sur le témoin

Precision and sensitivity in electron microprobe analysis Thomas O. Ziebold

Anal. Chem. 1967, 39, 8, 858–861 <https://doi.org/10.1021/ac60252a028>

Statistical Considerations in Microanalysis by Energy-Dispersive Spectrometry E. Lifshin, N. Doganaksoy, J. Sirois and R. Gauvin

Microscopy and Microanalysis, Vol 4, Iss 6, Dec 98, pp. 598 - 604 DOI: <https://doi.org/10.1017/S1431927698980576>

Uncertainties in electron probe microanalysis R B Marinenko and S Leigh

2010 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 7 012017

Précision statistique du titre massique, σ_c

relation empirique (*) de conversion en titre massique pour la mesure d'un élément 1 dans un mélange de "1" et de "2"

$$\frac{1 - k_1}{k_1} = a_{12} \times \frac{1 - C_1}{C_1}$$

Variance de la composition C, σ_c^2 , est donnée par la relation :

$$\sigma_c^2 = \left(\frac{\partial C}{\partial k} \right)^2 \sigma_k^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial a} \right)^2 \sigma_a^2$$

σ_a négligeable

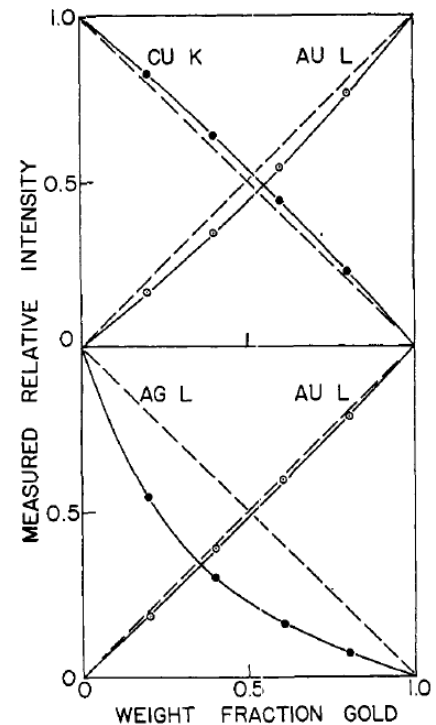


Figure 1. Typical experimental calibration data

$$\sigma_c^2 = C^2 \left[\frac{\bar{N} + \bar{N}(B)}{n(\bar{N} - \bar{N}(B))^2} + \frac{\bar{N}_s + \bar{N}_s(B)}{n'(\bar{N}_s - \bar{N}_s(B))^2} \right] \times \left[1 - \frac{(a-1)C}{a} \right]^2$$

où n et n' sont respectivement le nombre de mesures sur l'échantillon et sur le témoin

(*) An Empirical method for Electron Microanalysis, T. O. Ziebold, R. E. Ogilvie
Anal. Chem. 1964, 36, 2, 322-327 <https://doi.org/10.1021/ac60208a024>

Application Numérique : Nickel dans un alliage

Example: Ni in an alloy

58.6 wt.% Ni, 38.5 wt.% Cr, 3.0 wt.% Al at 10 kV

| | | |
|----------|----------------------|-----------------------|
| Standard | $\bar{N}_s = 11,116$ | $\bar{N}_s(B) = 1482$ |
| Sample | $\bar{N} = 6882$ | $\bar{N}(B) = 1263$ |

Temps d'acquisition 100s

$$k_{Ni} = \frac{N_{éch} - B_{éch}}{N_{tém} - B_{tém}} = \frac{6882 - 1263}{11116 - 1482} = \underline{0.583}$$

$$\frac{1-k}{k} = a \frac{1-C}{C} \quad C = 0,586 ; k = 0.583 \text{ donc } a = \underline{1,011}$$

$$\sigma_c^2 = C^2 \left[\frac{\bar{N} + \bar{N}(B)}{n(\bar{N} - \bar{N}(B))^2} + \frac{\bar{N}_s + \bar{N}_s(B)}{n'(\bar{N}_s - \bar{N}_s(B))^2} \right] \left[1 - \frac{(a-1)C}{a} \right]^2 \quad n = n' = 1 \text{ donc } \underline{\sigma_c = 0,0116 (1,16 \% wt)}$$



L'intervalle de confiance à 95.4 % pour la mesure de composition du Nickel est entre : $C_{Ni} - 2\sigma_c$ et $C_{Ni} + 2\sigma_c$ soit 56,3 et 60,9 % wt

Pour un temps d'acquisition 1000s

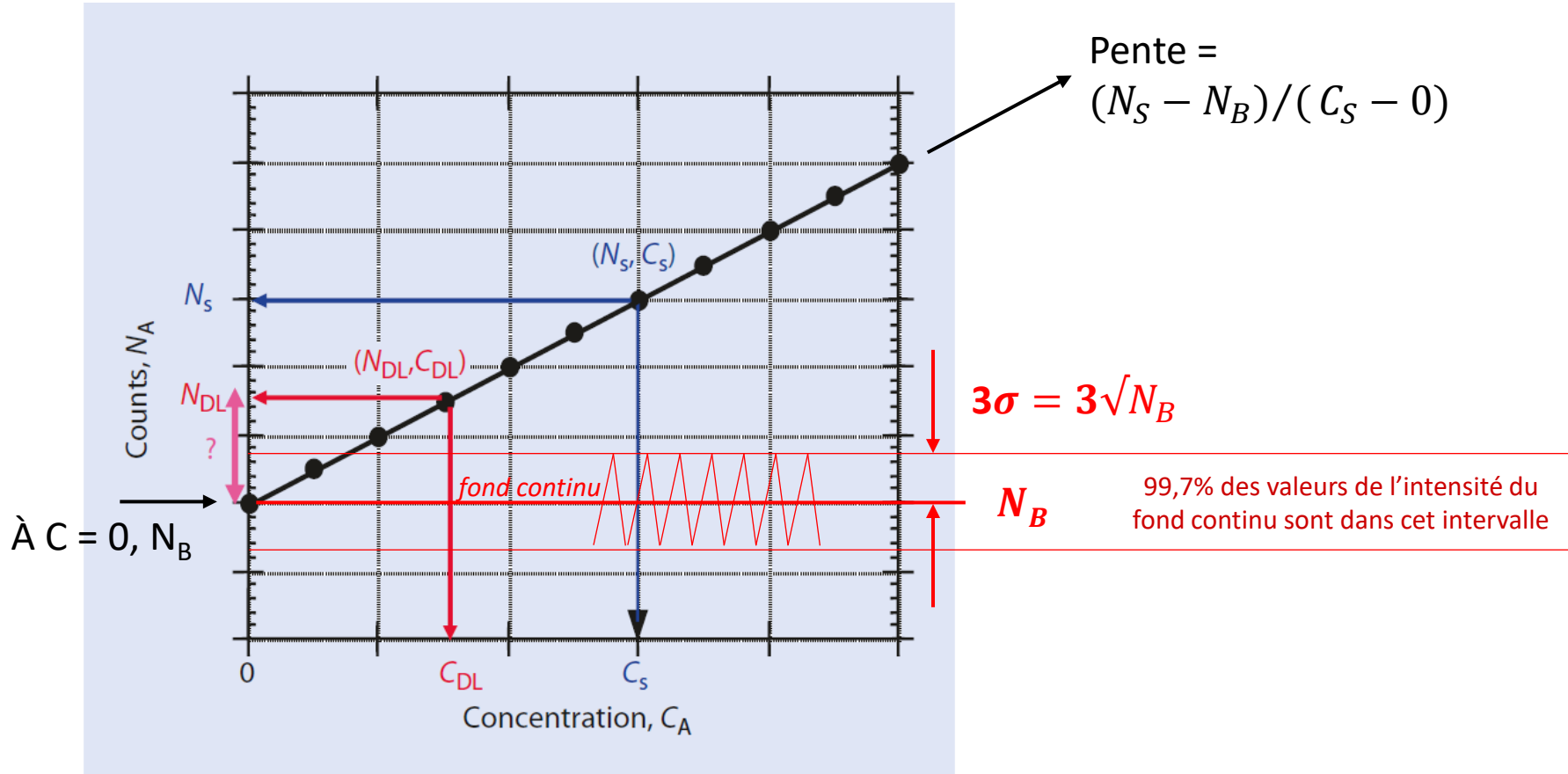
$\sigma_c = 0,00366 (0,36 \% wt)$

si T ↗ alors $\Delta C / C$ ↘

Quelle est la plus faible teneur massique mesurable... ?

LIMITE DE DETECTION

Relation Émission (Nombre de coups N_A) – teneur massique (C_A): courbe d'étalonnage
 → expérimentale ou théorique



On peut écrire ($y=b+ax$) : $N_A = N_B + \frac{N_S - N_B}{C_S} \times C_A$, où (N_S, C_S) sont connues pour un standard de faible teneur massique

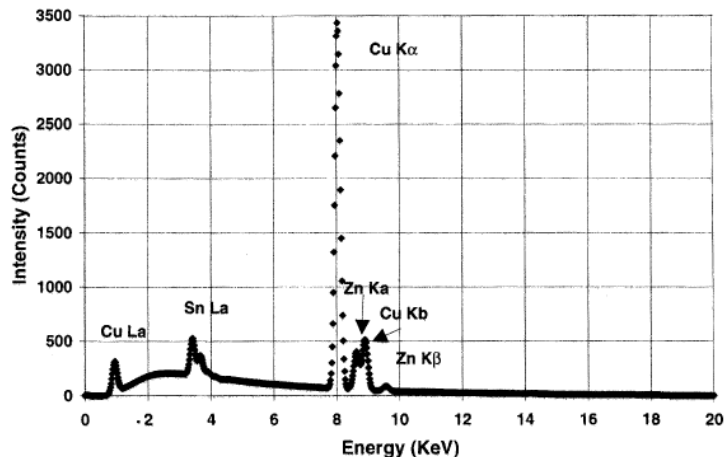
LIMITE DE DETECTION

la limite de détection est définie comme la valeur de concentration correspondant à $N \geq N_B + 3\sqrt{N_B}$

$$C_{DL} = \frac{3\sqrt{N_B}}{(N_S - N_B)} \times C_S$$

On constate que la limite de détection est inversement proportionnelle à la racine carrée du temps de comptage... elle dépend également du témoin et du terme correctif (ZAF)

Application Numérique : limite de détection bronze Cu10Zn10Sn



$C_S = 10 \% \text{ wt Sn}$
 $N_S = 11000 \text{ coups}$
 $N_B = 6150 \text{ coups}$
 $t = 100 \text{ s}$

$\rightarrow C_{DL} = 0,49 \% \text{ wt}$

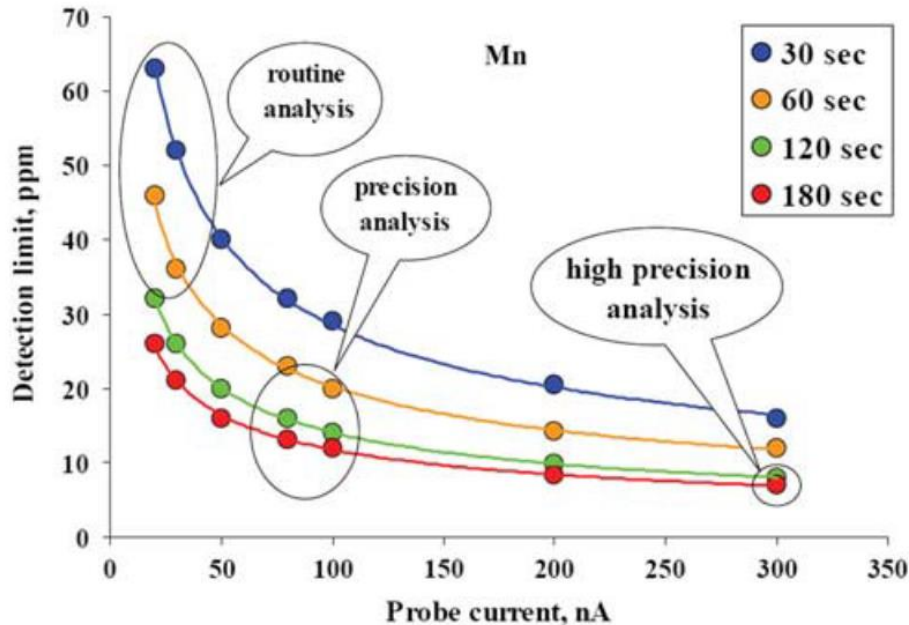
Statistical Considerations in Microanalysis by Energy-Dispersive Spectrometry

Microscopy and Microanalysis , Vol 4 , Iss 6 , Dec 98 , pp. 598 -604

DOI: <https://doi.org/10.1017/S1431927698980576>

Figure 6. Monte Carlo simulation of spectrum from bronze sample (Cu10Zn10Sn, 20 KeV, 70 pA, 35° takeoff angle).

LIMITE DE DETECTION



si tps de comptage \nearrow alors C_{DL} \searrow

Figure 6. Detection limit for Mn in a San Carlos olivine standard as a function of probe current and peak counting time. Typical conditions for routine, precision, and high-precision analysis are marked (after Sobolev et al., 2007). Reprinted with permission from AAAS.

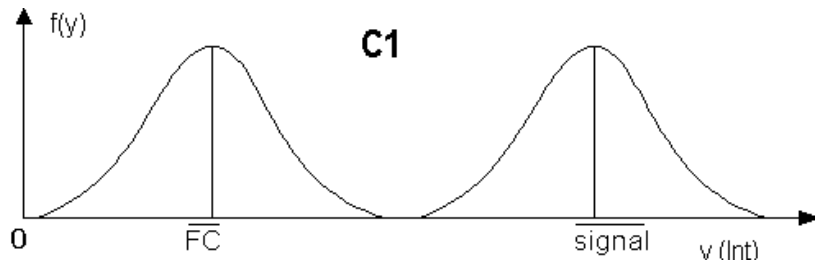
Quelle est la limite d'identification ?

LIMITE D'IDENTIFICATION

Limite de détection : estimée avec un risque α ($\alpha = 0.3\%$, $1-\alpha = 99.7\%$ dans la méthode des 3σ) de confondre les fluctuations du Fond Continu avec une raie caractéristique i.e. de considérer Conc.>0 alors que Conc.=0

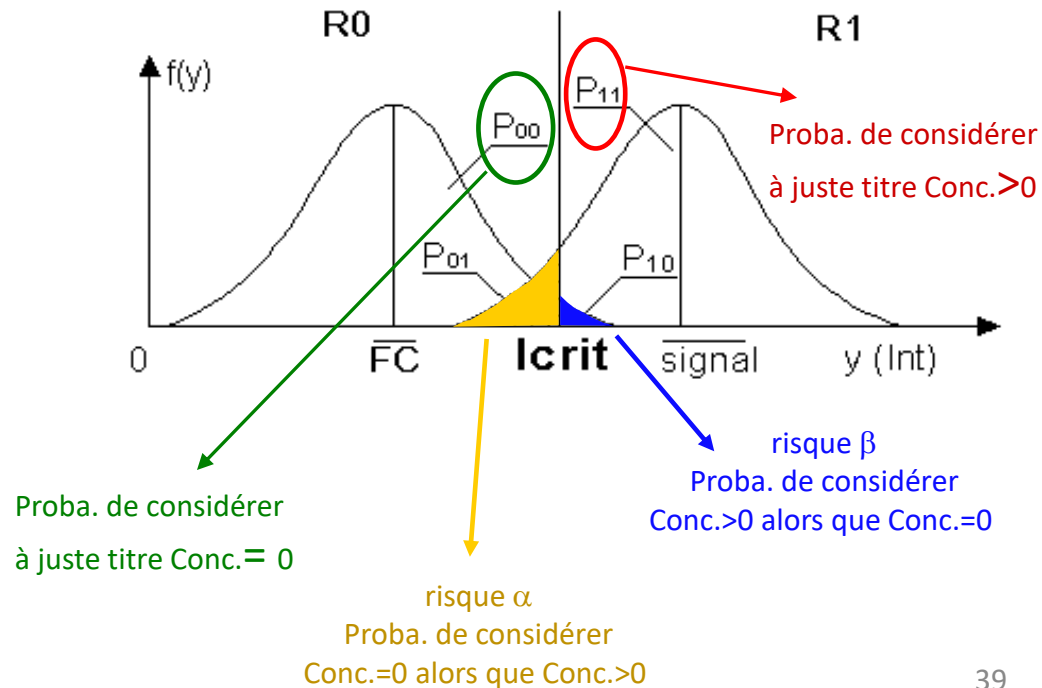
Pour être complet... Tenir compte du risque β de considérer Conc.=0 alors que Conc.>0
risques α et β → LIMITE D'IDENTIFICATION

Distributions de Poisson



pas de chevauchement des distributions
 ⇒ origine du signal : ray^t caractéristique

Limite de détection $C2 < C1$



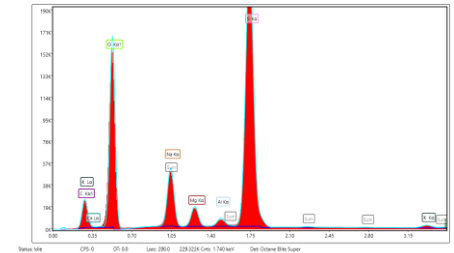
CONCLUSION

Aborder le calcul statistique peut paraître bien souvent... rébarbatif !

Pourtant il permet de vérifier la qualité de nos analyses, d'éliminer des valeurs aberrantes, de suivre et de vérifier le bon fonctionnement de nos équipements, d'optimiser nos paramètres d'analyse,...

Il ne nécessite que quelques paramètres issus des spectres collectés : pour chaque raie caractéristique, mesure de l'intensité des coups collectés et du FC.

| | | |
|----------|----------------------|-----------------------|
| Standard | $\bar{N}_S = 11,116$ | $\bar{N}_S(B) = 1482$ |
| Sample | $\bar{N} = 6882$ | $\bar{N}(B) = 1263$ |



En microanalyse X, le calcul de l'incertitude totale est en réalité plus complexe.

Il doit tenir compte à la fois des incertitudes liées à l'échantillon, à l'instrument, aux conditions opératoires et à la quantification :

où :

$$\sigma^2 = \sigma_{ech}^2 + \sigma_{inst}^2 + \sigma_{ope}^2 + \sigma_{mes}^2 + \sigma_{quant}^2$$

σ_{ech}^2 est la variance liée à l'échantillon, incluant les incertitudes liées à l'inclinaison, à la rugosité, à la conductivité, à la contamination, etc...

σ_{inst}^2 est la variance liée à l'instrument (stabilité,...),

σ_{ope}^2 est la variance associée aux choix des conditions opératoires (temps,...)

σ_{mes}^2 est la variance liée à la mesure (évaluation du fond continu,...)

σ_{quant}^2 est la variance associée aux incertitudes de la quantification (choix de la correction appliquée,...)

Techniques de l'Ingénieur

Vocabulaire de l'analyse : erreurs et incertitudes de mesure –
Michel Neuilly, Jean Jacques Courtier (P100)

Modélisation et calcul de l'incertitude d'un résultat de mesure
Michel Neuilly (P260)

Limite de détection – *Michel Neuilly (P262)*

Estimateurs et tests d'hypothèse – *Jacques Poirier (R250)*

Analyse de la variance et de la régression, plans d'expérience
Jacques Poirier (R260)

Erreurs de mesure – *Michel Neuilly (R280)*