

Utilisation des méthodes statistiques pour l'interprétation des résultats analytiques

Par R. COURT (BAGNOLS-sur-CEZE)

Le Service de Protection contre les Radiations du Centre de Production de Plutonium de Marcoule effectuée depuis plusieurs années de nombreux contrôles analytiques de la pollution du milieu et en particulier des eaux de surface et des eaux souterraines. Du fait de la multiplicité des analyses à effectuer, du faible niveau des concentrations à mettre en évidence et de la diversité des paramètres dont il était nécessaire de tenir compte, l'exploitation des résultats a posé de nombreux problèmes. Ceux-ci ont pu être résolus aisément grâce à l'emploi des méthodes statistiques.

Tous les analystes ont pu constater que si un dosage est répété plusieurs fois dans des conditions aussi identiques que possible, les résultats obtenus ne sont pas tous égaux, chacun d'eux différent cependant peu de la concentration réelle du produit dosé. Les causes des écarts ainsi mis en évidence sont généralement multiples et ont pour origine une mauvaise reproductibilité des différentes phases de l'analyse: température d'évaporation, quantité de réactif ajoutée, tension d'alimentation et stabilité des appareils de mesure, homogénéité de la solution analysée etc. ... Ces causes présentent deux caractères particuliers. D'une part, il est impossible de les supprimer expérimentalement, d'autre part, elles agissent au hasard et indépendamment les unes des autres. Leurs effets s'additionnent algébriquement et l'erreur qui en résulte est aléatoire. Ceci signifie que la valeur réelle de l'écart entre le résultat d'une mesure et la concentration vraie ne peut pas être déterminée expérimentalement ainsi qu'il est possible de le faire par exemple, dans le cas d'une erreur systématique. On peut simplement définir la probabilité pour que cet écart prenne une valeur donnée. Dans ces conditions, l'interprétation de résultats analytiques ne peut être effectuée rationnellement et efficacement que par l'emploi de méthodes statistiques.

Rappel des notions élémentaires de statistiques

Une série de n valeurs statistiques x_i peut être caractérisée par 2 paramètres. Le premier est la moyenne \bar{x} le second est la variance s^2 ou l'écart type s . Il sont définis par les relations:

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{\sum x_i}{n} & [1] \\ \text{et } s^2 &= \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} & [2] \\ \text{ou } s &= \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} & [3]\end{aligned}$$

La variance ou l'écart type se calcule généralement à l'aide de la formule:

$$s^2 = \frac{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{n(n-1)} \quad [4]$$

Si les n valeurs considérées ont été obtenues en effectuant n dosages, dans les mêmes conditions, la variance ou l'écart type caractérise la variabilité de la méthode analytique, c'est-à-dire la dispersion des résultats qu'elle permet d'obtenir. La moyenne est une estimation de la vraie valeur de la grandeur mesurée.

Erreur statistique

Les paramètres s^2 et s (variance et écart type) peuvent être utilisés pour calculer l'erreur statistique. Celle-ci est, par définition, une valeur V_α telle que, l'écart $C-x$ apparaissant entre le résultat x d'une mesure et la concentration réelle mais inconnue C du produit analysé, ait une probabilité α donnée de lui être supérieur. Cette probabilité α est habituellement choisie égale à 0,05 ou à 0,01. Il en résulte que l'erreur $V_\alpha(x)$ représente pratiquement une limite maximale de l'écart $C-x$. $V_\alpha(x)$ est par définition un multiple de l'écart-type s .

L'erreur sur le résultat x_i d'une seule mesure s'exprime donc par la relation:

$$V_\alpha(x_i) = t_\alpha \cdot s \quad [5]$$

Le coefficient t_α qui dépend de la probabilité α choisie est fourni par des tables (table de Student) en fonction du nombre de degré de liberté $v = n-1$. Lorsque n est suffisamment grand (pratiquement $n > 30$), ce coefficient prend les valeurs:

$$t_\alpha = 2 \text{ pour } 1-\alpha = 0,95$$

$$t_\alpha = 3 \text{ pour } 1-\alpha = 0,99$$

La moyenne \bar{x} constitue la meilleure estimation de la concentration réelle C. En effet, et c'est là une des propriétés fondamentales de ce paramètre, l'erreur statistique $V_{\alpha}(\bar{x})$ qui l'affecte est égale à:

$$V_{\alpha}(\bar{x}) = \frac{V_{\alpha}(x_1)}{\sqrt{n}} \quad [6]$$

Cette relation est extrêmement importante. Elle montre que la précision d'un dosage peut être augmentée en prenant la moyenne des résultats fournis par plusieurs mesures.

Exemple :

Neuf dosages d'uranium ont été effectués à partir d'un échantillon d'eau prélevé dans une rivière. Les résultats obtenus exprimés en $\mu\text{g/l}$ sont les suivants:

1,4 — 1,6 — 1,3 — 1,5 1,5 — 1,4 — 1,2 1,6 — 1,3

Les paramètres de cette série sont:

$$\begin{aligned} \text{moyenne : } \bar{x} &= 1,42 \\ \text{variance : } s^2 &= 0,019 \\ \text{écart-type } s &= 0,14 \mu\text{g/l} \end{aligned}$$

En admettant que les n résultats expérimentaux ci-dessous ont une distribution normale, le coefficient t_{α} de la formule [5] est égal à 2,3 pour une probabilité $1 - \alpha = 0,95$.

L'erreur statistique affectant le résultat d'une mesure est donc:

$$\begin{aligned} V_{\alpha}(x_1) &= 2,3 \times 0,14 \\ \text{soit } V_{\alpha}(x_1) &= 0,32 \end{aligned}$$

L'erreur statistique affectant la moyenne de 9 résultats est donc:

$$\begin{aligned} V_{\alpha}(\bar{x}) &= \frac{0,32}{\sqrt{9}} = \frac{0,32}{3} \\ \text{soit } V_{\alpha}(\bar{x}) &= 0,11 \end{aligned}$$

On peut donc admettre que la concentration réelle de l'uranium a une probabilité égale à 0,95 d'être comprise entre 1,3 $\mu\text{g/l}$ et 1,5 $\mu\text{g/l}$. Cet intervalle est appelé intervalle de confiance 95%.

Précision d'une mesure

Un résultat analytique n'a de valeur que dans la mesure où sa précision est connue. Tout analyste doit donc avoir le souci permanent d'évaluer cette dernière. Les formules précédemment données permettent son calcul. Deux cas différents doivent toutefois être envisagés:

Si la variabilité des résultats fournis par une méthode analytique est connue a priori, grâce à des contrôles ou à des expériences antérieurs, les formules [5] et [6] permettent de calculer le nombre de mesures à effectuer pour obtenir la précision souhaitée:

$$n = \frac{t_{\alpha}^2 \cdot s^2}{[V_{\alpha}(\bar{x})]^2} \quad [7]$$

Exemple :

Reprenons l'exemple du paragraphe précédent relatif au dosage de l'uranium dans les eaux d'une rivière. La variabilité de la méthode analytique utilisée peut-être estimée par la variance:

$$s^2 = 0,019 \mu\text{g/l}$$

Si on veut effectuer un contrôle permettant d'estimer la concentration réelle en uranium avec une erreur statistique égale à 0,05 $\mu\text{g/l}$ pour une probabilité de $1 - \alpha = 0,95$, il sera nécessaire d'effectuer un nombre de mesures égal à:

$$n = \frac{(2)^2 \cdot 0,019}{(0,05)^2}$$

$$\text{soit } n = 30$$

Si la variabilité des résultats n'est pas connue, la précision du contrôle devra être calculée à posteriori à l'aide des formules [3] et [6]. Il est évidemment nécessaire pour cela que plusieurs mesures aient été effectuées. Leur nombre pourra être arbitrairement choisi de l'ordre de 5 par exemple. Si la précision alors calculée est insuffisante, de nouveaux dosages devront être effectués. Leur nombre sera calculé à l'aide de la formule [7] ci-dessus.

Comparaison de résultats

Les problèmes de comparaison de résultats qui sont extrêmement fréquents dans le domaine analytique, permettent une des applications les plus fructueuses des méthodes statistiques. Supposons par exemple que deux séries de mesures ont été effectuées dans des conditions différentes. Les moyennes \bar{x}_1 et \bar{x}_2 des valeurs ainsi obtenues ne sont généralement pas égales. La question qui se pose alors est la suivante: la différence $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ ou $\bar{x}_2 - \bar{x}_1$ doit-elle être attribuée uniquement à la

variabilité de la méthode analytique ou bien est-elle dûe en partie au fait que les deux séries de mesures ont été effectuées dans des conditions différentes. Le choix entre ces deux alternatives peut être fait en utilisant un test statistique approprié. Deux types de problèmes peuvent être distingués:

Comparaison de résultats analytiques à une valeur connue.

Les problèmes de ce type se rencontrent en particulier lors de la mise au point ou de l'étalonnage d'une méthode analytique et lors des études de dilution. Dans le premier cas, on effectue une série de mesures à partir d'une solution étalon dans laquelle la quantité du produit à analyser est connue. Le titre de cette solution est ensuite comparé aux résultats expérimentaux ce qui permet de vérifier si ces derniers sont affectés d'une erreur systématique.

Dans les études de dilution, c'est le problème inverse qui doit être résolu. Par exemple, l'analyste, disposant d'une méthode étalonnée, évalue expérimentalement la concentration d'un traceur dans un échantillon d'eau. Cette concentration lui permettra, connaissant la quantité de traceur utilisé pour l'expérience, de déterminer le volume d'eau dans lequel il a été dilué.

Le test statistique utilisé dans ce cas est généralement le test de Student. On pourra admettre l'égalité du titre C de la solution analysée et des résultats analytiques x_i si la double inégalité suivante est satisfaite:

$$\bar{x} - \frac{t_{\alpha} \cdot s}{\sqrt{n}} < c < \bar{x} + \frac{t_{\alpha} \cdot s}{\sqrt{n}}$$

\bar{x} et s se calculent à partir des x_i à l'aide des formules [1] et [3].

Comparaison de plusieurs séries de résultats analytiques

Les problèmes de ce type sont très fréquents. Les résultats comparés pourront être par exemple ceux fournis par différentes méthodes analytiques ou différents laboratoires, ou ceux résultant de l'analyse d'échantillons prélevés en des lieux ou à des moments différents. Leur analyse statistique montrera si les écarts constatés entre les valeurs expérimentales sont dus à des fluctuations aléatoires ou bien si, au contraire, ils sont dus à une différence réelle des circonstances dans lesquelles ont été effectuées les mesures. De nombreuses méthodes statistiques permettent de traiter ce type de problème, le test t de Student est celui dont l'utilisation est la plus fréquente.

Le probleme de l'échantillonnage

Généralement, la variabilité des résultats expérimentaux n'est pas due uniquement à la méthode analytique proprement dite. L'échantillonnage est lui même à l'origine de fluctuations parfois importantes. Dans le cas de contrôles hydrologiques en particulier, ces fluctuations sont dues à ce que l'échantillon analysé a un volume infiniment plus petit que celui dans lequel a été effectué le prélèvement: nappe phréatique, rivière souterraine, cours d'eau etc. ... Or le milieu contrôlé n'est jamais parfaitement homogène. Les caractéristiques d'une eau peuvent en effet varier en fonction du lieu ou de l'instant du prélèvement. Des différences peuvent même être mises en évidence entre des échantillons prélevés dans des conditions identiques surtout lorsque le produit à doser n'est pas soluble.

Il est important de ne pas négliger les fluctuations introduites par l'échantillonnage lors de l'interprétation des résultats analytiques. En particulier, l'erreur statistique affectant le résultat d'un contrôle doit en tenir compte. En effet, ce que souhaite connaître l'expérimentateur, c'est la concentration réelle du produit dosé non pas dans l'échantillon analysé, mais dans le volume total dans lequel celui-ci a été prélevé. Toutefois, il est nécessaire de distinguer parmi les fluctuations d'échantillonnage celles qui ont un caractère aléatoire, c'est-à-dire celles dont les causes ne peuvent pas être explicitées de celles qui sont dues aux conditions différentes dans lesquelles ont été effectués les prélèvements.

L'organisation du plan d'expérience et en particulier le choix de la fréquence et de l'emplacement des prélèvements doit également tenir compte des fluctuations d'échantillonnage. Ce plan doit être étudié en fonction de l'analyse statistique des résultats de mesure. Cette analyse doit en effet permettre de séparer les fluctuations aléatoires de celles que l'on veut mettre en évidence, c'est-à-dire de celles qui sont dues à l'influence des facteurs que l'on veut contrôler. Par ailleurs, ce plan d'échantillonnage devra être choisi de façon à n'entraîner qu'un nombre de prélèvements et d'analyses aussi faible que possible tout en conservant au contrôle une précision suffisante.

Conclusion

Compte tenu de la diversité des problèmes d'interprétation des résultats analytiques, il n'est évidemment pas possible de donner ici un aperçu complet et détaillé de toutes les méthodes statistiques qui peuvent être utilisées. Ceci eût été inutile d'ailleurs car de nombreux traités de statistique sont à la disposition des analystes. Ce texte n'a donc pour but que d'illustrer les raisons de l'emploi des méthodes statistiques, de montrer les avantages que l'on peut en attendre et de donner une idée de l'étendue du domaine de leurs applications. Ce que

les analystes doivent savoir, c'est que ces méthodes ne constituent pas une fin en elles-mêmes, mais ne sont qu'un moyen mathématique mis à leur disposition pour résoudre un certain nombre de problèmes, pour vérifier un certain nombre d'hypothèses émises au préalable par l'expérimentateur.

Bien que les statistiques fassent appel à des notions mathématiques, leurs principales applications peuvent être effectuées en utilisant des formules élémentaires et grâce à des calculs simples.

Zusammenfassung

Die Stelle für Strahlenschutz in der Erzeugungsstelle von Plutonium in Marcoule führt seit mehreren Jahren zahlreiche analytische Versuche über die Verseuchung der Umwelt durch, insbesondere der Oberflächengewässer und des Grundwassers. Durch die Vielzahl der Analysen, durch die geringe Höhe der Konzentrationen, die nachzuweisen sind, und durch die Verschiedenartigkeit der Parameter, die berücksichtigt werden mußten, hat die Auswertung der Ergebnisse zahlreiche Fragen aufgeworfen. Diese konnten leicht gelöst werden durch den Einsatz statistischer Methoden.

Summary

The institute for the protection from radiation, attached to the plutonium production centre at Marcoule, has for several years been conducting analytic experiments on the infection of the environment, especially of the surface-waters and the ground-water. On account of the great number of analyses, the low degrees of the concentrations determined, and the variety of parameters to be considered, the utilization of those results raised numerous problems. These problems have been solved by the application of statistic methods.

Diskussion

W. Käss: Mons. COURT, Sie erlauben mir vielleicht, daß ich einige Erläuterungen für den deutschen Sprachgebrauch gebe. Diese Formel, die Herr COURT mit S bezeichnet hat, ist der Schlüssel, um die Grenzen einer Analysenmethode — und letzten Endes ist ja auch ein Tracerversuch eine analytische Methode — festzustellen. Wir nennen im deutschen Sprachgebrauch „S“ Sigma und bezeichnen es ebenfalls wie die Franzosen als statistischen Fehler. Sigma ist das quadratische Mittel der Fehlerquadrate:

$$\sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

wobei „d“ die Abweichung vom arithmetischen Mittel und „n“ die Anzahl der Analysen darstellt. Dieses Sigma ist ein recht kleiner Wert, und wir nehmen in der Analytik den Wert $3 \times \text{Sigma}$ und nennen diesen Wert den Vertrauensbereich. Der Vertrauensbereich besagt, daß nur jede 300. Bestimmung außerhalb dieses 3-Sigma-Wertes liegt. Und zwar ist der statistische Fehler plus/minus, da er ja einmal über und unter dem Mittelwert liegen kann. In der Analyse hat 3-Sigma nur positives Vorzeichen. Wenn Sie die Konzentration mit „C“ aufzeichnen und die Häufigkeit auftragen, mit der Sie Ihre Analysenmethode getestet haben, erhalten Sie um den Mittelwert

herum eine GAUSS-Verteilung. $1 \times$ Sigma erfaßt nur 68,3% der Messungen und Sie sehen, daß es auch bei $3 \times$ Sigma noch Werte gibt, die außerhalb dieses Vertrauensbereiches fallen können, was jedoch nur auf jeden 300. Wert zutrifft. Der Mittelwert braucht nicht der wahre Wert sein; diese Abweichung ist der systematische Fehler.

Eine Analysenmethode ist dann ausgeschöpft, wenn sie bei Blindwerten ebenfalls ein Meßergebnis ergibt. Das kann verschiedene Ursachen haben. Dieser Blindwert kann im natürlichen Gehalt eines Wassers liegen, in bezug auf Tracerversuche z. B. im Chloridgehalt, Natriumgehalt, Kaliumgehalt; er kommt aber auch bei physikalischen Untersuchungen vor, z. B. Streulicht usw. Sie erhalten bei einer genügenden Anzahl von Meßwerten eine GAUSS-Verteilung. Die Blindwert-Messungen sollen nicht die Zahl 10 unterschreiten. Mit Hilfe dieser Formel ist es auch demjenigen möglich, einen Tracer-Versuch vernünftig auszuwerten, der in der Fehlerstatistik weniger bewandert ist.