

REVUE DE STATISTIQUE APPLIQUÉE

JOHN MANDEL

Tests inter-laboratoires

Revue de statistique appliquée, tome 14, n° 1 (1966), p. 19-24

http://www.numdam.org/item?id=RSA_1966__14_1_19_0

© Société française de statistique, 1966, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « *Revue de statistique appliquée* » (<http://www.sfds.asso.fr/publicat/rsa.htm>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

TESTS INTER-LABORATOIRES

John MANDEL*
National Bureau of Standards

Le problème de l'évaluation des produits de fabrication comporte deux phases : celle du développement des méthodes de mesure physiques et chimiques, et celle de l'étude de la précision de ces méthodes. C'est avec le second problème que nous nous occuperons dans cette présentation. L'importance pratique de ce problème devient évidente dès qu'on considère combien de tests sont souvent employés pour la mesure d'une même grandeur physique et chimique. On doit donc comparer les mérites de ces tests, et parmi ces mérites, la précision joue un rôle particulièrement important.

Le terme précision n'est pas sans ambiguïté. En effet, la reproductibilité d'une méthode de mesure dépend des conditions expérimentales qui existent à l'instant de la mesure, et ces conditions varient, non seulement d'un laboratoire à l'autre, mais même dans un seul laboratoire à différentes époques. Nous devons donc considérer deux catégories de reproductibilité : inter- et intra-laboratoires. Il est évident qu'en général la variabilité entre laboratoires dépassera celle qui existe dans un laboratoire donné. Il s'en suit que l'étude de la précision d'une méthode de mesure exige, pour être complète, que l'on détermine la variabilité entre laboratoires, ce qui nécessite un test inter-laboratoires.

Pour illustrer les méthodes statistiques employées dans l'analyse des tests inter-laboratoires, considérons d'abord un cas simple. Trois solutions de chromate de potasse, contenant respectivement 40, 80, et 120 mg. de K_2CrO_4 par litre, furent préparées, et des échantillons de chaque solution furent envoyées à un certain nombre de laboratoires. Chaque laboratoire mesura les trois concentrations à l'aide d'un spectrophotomètre. Suivant la loi de Beer, un graphique de la transmission optique en fonction de la concentration devrait produire une ligne droite passant par l'origine des axes coordonnés (Figure 1). Si tous les laboratoires faisaient leurs mesures sans erreurs, les lignes droites correspondant aux divers laboratoires devraient toutes coïncider. En pratique, à la suite d'erreurs de mesures, les lignes ne coïncident pas.

Pour évaluer la variabilité entre laboratoires il est utile de transformer les observations x_1 , x_2 , et x_3 , c. a. d. les transmissions optiques obtenues pour les trois solutions par un laboratoire quelconque, en trois quantités orthogonales représentant, respectivement, la moyenne des trois mesures, leur "pente", et leur "non-linéarité" [1] :

* Conférence présentée aux réunions d'étude du Centre de Formation aux applications industrielles de la Statistique, 2 juin 1965, (Résumé).

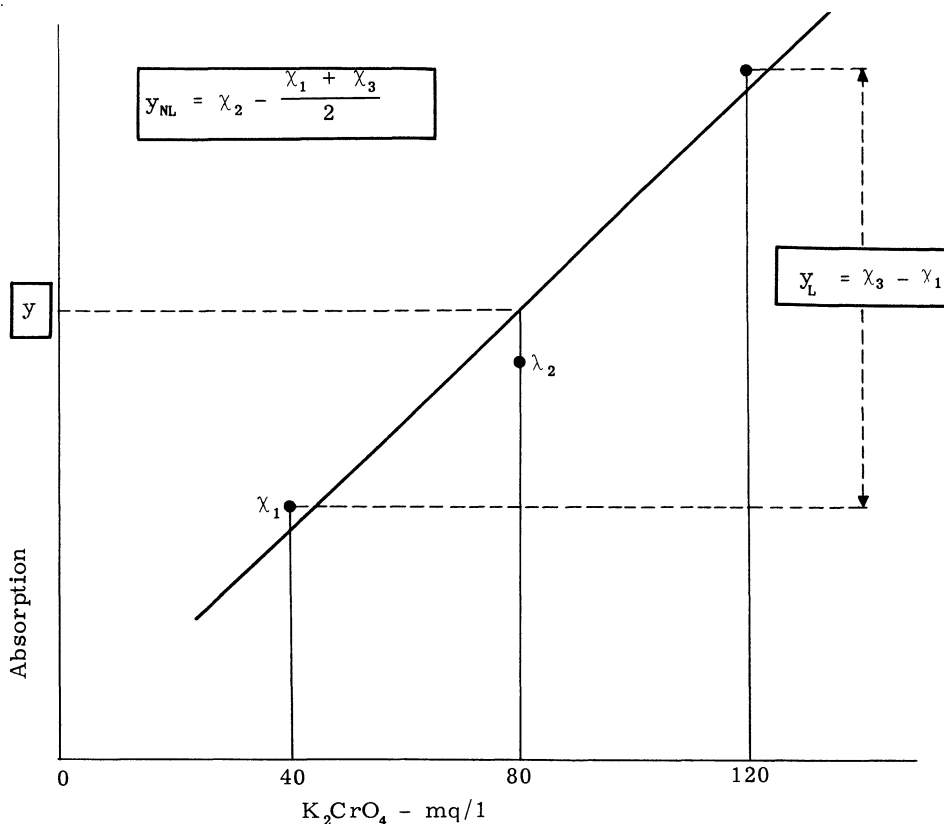


Figure 1 - Graphique des résultats d'analyse spectrophotométrique

$$\bar{y} = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{3}$$

$$y_L = x_3 - x_1$$

$$y_{NL} = x_3 - \frac{x_1 + x_3}{2}$$

Chacune de ces trois quantités peut être étudiée comme une fonction du laboratoire, à l'aide d'une carte de contrôle (Figure 2).

Les trois cartes de contrôle pour l'étude de l'analyse du chromate de potasse montrent sans effort le caractère anormal des résultats pour l'un des laboratoires. Elles montrent, en outre, une tendance au parallélisme pour les grandeurs \bar{y} et y_L . Il est aisé de voir que lorsque, dans une famille de droites, l'ordonnée du point central et la pente sont corrélées, cela indique une tendance pour les droites de passer par un point commun. Dans le cas présent on interpréterait l'existence d'un tel point en disant que pour une concentration bien définie (l'abscisse du point commun), tous les laboratoires obtiendraient le même résultat.

L'analyse qui précède est applicable, lorsqu'on connaît les valeurs "vraies" des concentrations (ou, plus généralement, de la grandeur physique ou chimique qui est l'objet de l'étude), et lorsque, en plus, ces valeurs sont équidistantes. Elle n'exige pas que le nombre de matériaux étudiés soit nécessairement trois, car on peut toujours extraire, par la méthode des polynômes orthogonaux, un terme "moyen", un terme "linéaire", et un terme "non linéaire".

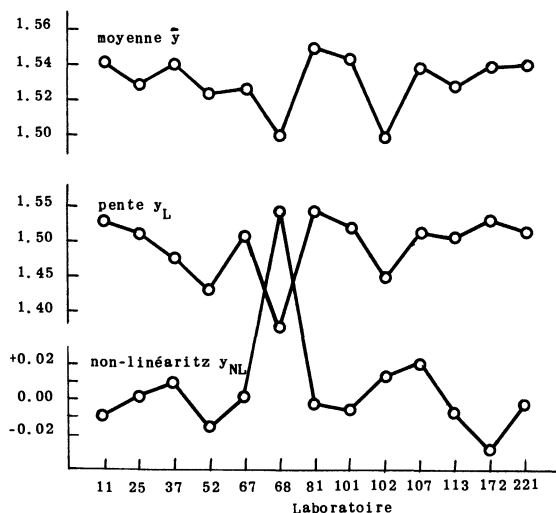


Figure 2 - Analyse spectrophotométrique de chromates de Potassium. Composantes orthogonales. (tous laboratoires).

Dans le cas général d'un test inter-laboratoires, on a souvent plus de trois "matériaux", mais--et cela est plus important-- on ne connaît que rarement les valeurs vraies de la propriété mesurée pour chacune de ces matières. Et même lorsqu'on connaît ces valeurs, elles ne sont pas, généralement, équidistantes. L'analyse, dans le cas général, est cependant toujours possible, pourvu qu'on remplace les vraies valeurs par les moyennes obtenues par tous les laboratoires pour chacun des matériaux [2, 3].

Le plan le plus simple pour une étude inter-laboratoire est celui indiqué dans la Figure 3. Il peut être représenté à l'aide d'un tableau à double entrée, dans lequel les lignes horizontales représentent les laboratoires, et les colonnes représentent les matériaux. Dans chaque cellule apparaissent toutes les valeurs obtenues par un laboratoire donné pour une matière donnée.

Laboratoire	Materiau					
	1	2	3	...	j	...
1.....
2.....
3.....
...						
i.....		case (ij) } n
...						
p.....

Figure 3 - Résultats d'une étude inter-laboratoires: (p laboratoires, q matériaux, n répétitions)

L'analyse d'un tel tableau comporte deux phases : l'étude de la reproductibilité de mesures répétées (a l'intérieur des cellules) et celle de la variabilité entre laboratoires. A cet effet, on remplace le tableau initial par deux tableaux : celui des moyennes de cellules et celui des écarts-types des cellules. Le deuxième nous permet de juger si la reproductibilité est une fonction de la grandeur de la mesure. S'il en est ainsi, une transformation (généralement logarithmique) des mesures sera désirable. Quant au tableau des moyennes, on l'analysera d'après la méthode développée par Mandel et Lashof, [2]. Selon cette méthode, on étudie le régression des résultats (moyennes des cellules) de chaque laboratoire par rapport aux moyennes des colonnes. Cela fournit une famille de courbes que l'on peut, dans la plupart des cas, approximer par des lignes droites. Chacune de ces lignes fournit deux paramètres : sa hauteur (ordonnée du point central), et sa pente. En plus, on représente la dispersion des points expérimentaux autour de la droite qui leur correspond, par l'écart-type de régression. Ainsi, chaque laboratoire est représenté par trois quantités : la hauteur de la droite, sa pente, et son écart-type. Ces trois quantités remplissent des rôles exactement analogues aux trois quantités \bar{y} , et y_L , et y_{NL} , utilisées auparavant.

A titre d'illustration, les données pour l'analyse du chromate de potasse ont été analysées selon la nouvelle méthode, et les résultats représentés en forme de cartes de contrôle (Figure 4). On notera la similitude de ces cartes avec celles des transformations orthogonales (Figure 2) malgré la nette différence entre les deux méthodes d'analyse.

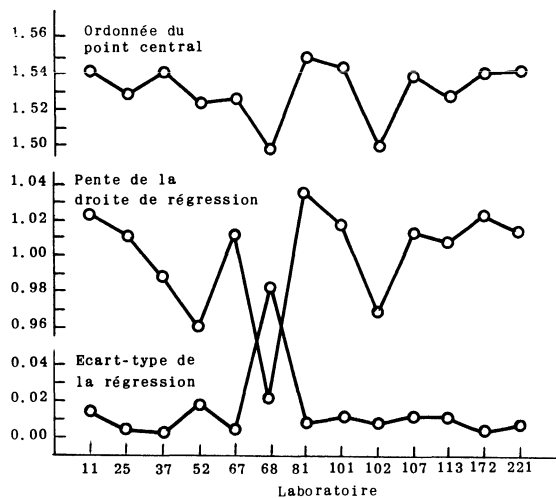


Figure 4 - Analyse spectrophotométrique de chromate de Potassium. Méthode de régression (tous laboratoires).

Une deuxième illustration est fournie par une étude de la méthode Bekk pour la mesure du lissé des papiers. Le test fut organisé par le "National Bureau of Standards", en collaboration avec treize laboratoires. Le graphique des cartes de contrôle (Figure 5) nous permet d'étudier les résultats de ce test. On voit, entre autres, que l'écart-type de régression est sensiblement le même pour tous les laboratoires, mais que deux laboratoires montrent des anomalies dans les deux paramètres de location de leurs droites. On a pu vérifier que la cause de ces anomalies réside dans la différence de l'humidité relative de ces laboratoires par rapport aux autres.

Quoique les cartes de contrôle fournissent beaucoup d'information concernant la méthode de mesure et la variabilité entre laboratoires, il est utile de les compléter par une analyse de variance. Afin de tirer des résultats de mesure le maximum d'information, une modification doit être effectuée dans l'analyse de variance [3] : le terme de l'interaction entre laboratoires et matériaux est décomposé en deux termes. Le premier de ces termes fournit une indication de la présence de non-parallélisme entre les droites représentant les divers laboratoires. Le deuxième terme mesure l'erreur résiduelle [3].

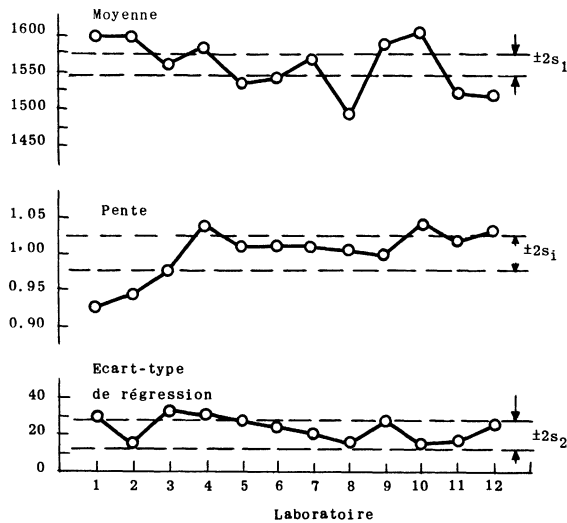


Figure 5 : Mesure du lissé des papiers (Méthode de Bekk)

s_1 : Ecart-type des points expérimentaux autour de la droite ajustée
 s_2 : Ecart-type relatif à la dispersion de chaque série de mesures répétées autour de leur propre moyenne (dispersion "interne").

De l'analyse de variance on peut déduire les composantes de variance. Pour les tests inter-laboratoires, quatre composantes doivent être considérées. On les représente par les symboles ϵ , λ , δ et μ .

La première, ϵ , représente la variabilité de répétition à l'intérieur des cellules. La deuxième, λ , représente la portion de la variabilité interne des laboratoires qui n'est pas due à la variabilité ϵ ; elle mesure l'erreur inhérente à la méthode de mesure.

Les termes δ et μ se rapportent à la variabilité entre laboratoires. Dans le cas où toutes les droites représentant les laboratoires passent par un point commun, le terme δ s'évanouit [2, 3].

L'importance relative de chacune des quatre composantes ϵ , λ , δ et μ peut être évaluée à l'aide du diagramme de variance [3]. (Voir Figure 6).

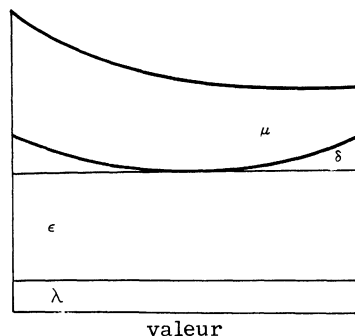


Figure 6 - Etude des composantes de la variance.

Il est possible, dans certains cas, d'améliorer la précision d'une méthode de mesure sans la modifier. Si le terme ϵ est grand en comparaison avec λ , il y aura avantage à répéter chaque mesure n fois, le choix de n étant tel que la quantité σ_e^2/n devienne petite par rapport à σ_λ^2 . Ainsi, on remplacera donc chaque détermination par la moyenne de n déterminations répétées (Figure 7). Si d'autre part, c'est la variance entre laboratoires qui est grande, on peut obtenir une réduction dans la variance totale par l'emploi de matières de référence. Si l'on choisit deux matières de référence représentant des cas extrêmes de la propriété mesurée (valeur très petite et très grande), l'ajustement des valeurs à l'aide de ces deux étalons aura pour effet de réduire le terme μ pratiquement à zéro (Figure 8).

En conclusion, on peut dire que le domaine des tests inter-laboratoires pose des problèmes nouveaux qui à leur tour exigent des méthodes spéciales et nouvelles pour l'analyse des résultats de mesure.

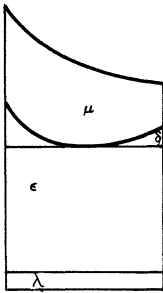


Figure 7 - Amélioration due aux répétitions.

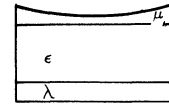
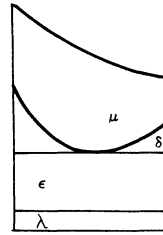
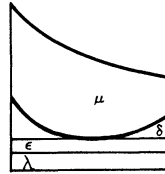


Figure 8 - Amélioration due à l'emploi de matériaux de référence.

REFERENCES

- [1] ASTM Manual for Conducting an Interlaboratory Study of a Test Method, ASTM Special Technical Publication No. 335, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1963.
- [2] MANDEL J. and T.W. LASHOF - "The Interlaboratory Evaluation of Testing Methods," ASTM Bulletin, No. 239, 53-61 (July 1959).
- [3] MANDEL J. - The Statistical Analysis of Experimental Data, Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, New York, 1964.