



RÉSUMÉ DE LA MÉTHODE D'ANALYSE
DES PROGRAMMES D'ÉCHANGES INTERLABORATOIRES
À L'USAGE DES LABORATOIRES PARTICIPANTS

CANQ
TR
GE
SM
134

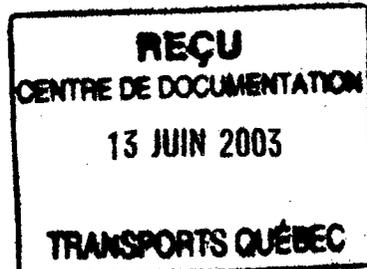
740035



Gouvernement du Québec
Ministère
des Transports
Laboratoire central

RÉSUMÉ DE LA MÉTHODE D'ANALYSE
DES PROGRAMMES D'ÉCHANGES INTERLABORATOIRES
À L'USAGE DES LABORATOIRES PARTICIPANTS

Ministère des Transports
Centre de documentation
930, Chemin Ste-Foy
6e étage
Québec (Québec)
G1S 4X8



QTRD
CANO
TR
GE
SM
134

MÉTHODE D'ANALYSE DES PROGRAMMES D'ÉCHANGES INTERLABORATOIRES

Cette méthode est celle qui est employée au Ministère des Transports pour les échanges interlaboratoires dans le domaine des mélanges bitumineux et des liants. Le texte qui suit donne un résumé de la méthode, et peut servir de point de départ pour la lecture des références bibliographiques citées à la fin de cet exposé. On demande aux participants des programmes d'échanges de conserver ce texte, car il ne sera pas reproduit lors de chaque échange.

1.0 ESSAIS À NIVEAU UNIFORME

Les échantillons prélevés dans q lots de matériaux, représentant q niveaux différents de la grandeur soumise à l'essai, sont envoyés à p laboratoires différents, qui reçoivent l'instruction d'effectuer, à chaque niveau n essais répétitifs dans les conditions opératoires décrites dans une méthode normalisée.

Si, pour chaque essai demandé, $q = 1$ et $n = 2$, le programme ne comporte qu'un seul niveau (niveau uniforme) avec 2 répétitions de la mesure. C'est le cas le plus simple, et c'est celui qui est appliqué dans les programmes d'échange organisés par le Ministère. Le nombre des laboratoires participants p doit être supérieur à 10, sinon le nombre de répétitions doit être élevé.

2.0 TABLEAU GÉNÉRAL DE PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Ce tableau représente l'ensemble des cellules statistiques qui ont été établies et à partir des résultats renvoyés par les laboratoires. On appelle cellule la combinaison d'un laboratoire et d'un niveau. Par chaque essai, le tableau comprendra donc $q \times p$ cellules avec 2 mesures.

En bas de chaque colonne on calcule la moyenne des valeurs obtenues et leur écart-type. La troisième ligne, au bas de chaque colonne est appelée G: elle indique; selon la statistique de Grubb, l'écart permis en dehors duquel un résultat peut être considéré comme aberrant avec un seuil de probabilité $\alpha = 0,01$ ("nombre de chances" = 99%). Toute la cellule où se trouve cette mesure est annulée: on ne tiendra plus compte de ces deux mesures dans les calculs statistiques ultérieurs, et elles sont exclues dans le calcul de la moyenne générale du tableau. Cette procédure d'élimination peut être itérative.

La ligne appelée ASTM indique l'écart tolérable par la norme ASTM correspondante. Cet écart est divisé par 2 car il s'étend de chaque côté de la valeur moyenne. Les valeurs qui se trouvent à l'extérieur de cet intervalle sont signalées par un astérisque dans le tableau, mais ne sont pas éliminées.

3.0 INTERVALLES D'ACCEPTATION DE RÉPÉTABILITÉ ET DE REPRODUCTIBILITÉ

Le calcul de ces valeurs est une des raisons d'être des échanges interlaboratoires, car elles donnent des informations sur l'application des méthodes normalisées par le groupe de participants au programme d'échange. L'amplitude de ces intervalles, déterminées avec une probabilité de 95% (seuil de probabilité $\alpha = 0,05$), permet l'évaluation de la précision moyenne des mesures dans les laboratoires et entre les différents laboratoires.

La répétabilité ou intervalle d'acceptation intralaboratoire de deux résultats est définie comme l'écart maximal qui peut séparer deux résultats obtenus suivant un essai normalisé effectué par un même opérateur sur deux matériels identiques avec le même appareillage.

La reproductibilité ou intervalle d'acceptation interlaboratoire de deux résultats est définie comme l'écart maximal qui peut séparer deux résultats obtenus suivant un essai normalisé effectué par deux opérateurs différents, travaillant dans deux laboratoires différents, sur deux matériels identiques, avec des instruments semblables.

On appelle matériels identiques des échantillons semblables provenant du même lot d'origine.

4.0 CALCUL DES INTERVALLES DE RÉPÉTABILITÉ ET DE REPRODUCTIBILITÉ

Les méthodes de calcul de ces deux paramètres, dans le cas d'un essai uniforme, sont exposées dans la norme internationale ISO 5725, paragraphe 14.8 ou dans son homologue québécois BNQ 5000-400, paragraphe 14.8.

Les résultats des calculs de r (répétabilité), et R (reproductibilité), sont rassemblés dans un tableau et comparés aux mêmes valeurs données dans la norme ASTM correspondante.

5.0 QUALITÉ DES RÉSULTATS

Pour évaluer la qualité des résultats, communiqués par les laboratoires participants à l'échange, on recherche à détecter si certains laboratoires n'ont pas présenté des valeurs suspectes influençant de façon notable les résultats du groupe tout entier.

5.1 LE TEST DE COCHRAN

Ce test est décrit de façon détaillée dans les normes précédemment citées. Il a pour but d'éliminer les résultats de cellules présentant des étendues anormalement élevées. Il peut être utilisé de façon itérative.

5.2 LE TEST DES DIFFÉRENCES

On considère les différences entre les résultats des mesures contenues dans les cellules d'un même essai. La procédure est décrite dans le tableau qui suit:

Laboratoire	A-B	(A-B)-0.11
1	0.22	0.11
2	- 0.27	- 0.38
3	- 0.02	- 0.13
4	0.13	0.02
5	0.10	- 0.01
6	0.10	- 0.01
7	0.13	0.02
8	0.40	0.29
11	0.06	- 0.05
12	1.21	0.10
TOTAL	1.06	1.12
MOYENNE	0.11	0.11

On fait la différence algébrique entre les deux mesures de chaque cellule, on somme algébriquement les valeurs A-B obtenus et on calcule la moyenne. La moyenne algébrique A-B est ensuite retranchée de chaque valeur A-B (colonne 2 du tableau) et on calcule la moyenne arithmétique (sans tenir compte du signe) de la seconde colonne.

Cette dernière moyenne sert de critère d'élimination: aucune des valeurs absolues de la seconde colonne du tableau précédent ne doit être supérieure à celle de la moyenne arithmétique multipliée par un facteur de 2,5, sinon la ou les cellules correspondantes seront éliminées. En effet, il existe une forte probabilité (95%), dans ce cas, qu'une importante erreur se soit glissée dans l'une ou l'autre des deux mesures répétitives, ou dans les deux à la fois. Dans l'exemple choisi, les laboratoires 2 et 8 seraient éliminés. On recommence alors les mêmes calculs, afin d'obtenir la nouvelle moyenne arithmétique (0,056), qui servira plus loin. Cette procédure d'élimination n'est pas itérative.

5.3 ÉLIMINATION VISUELLE SUR LE GRAPHIQUE DE DISPERSION

Sur un graphique d'axes cartésiens, ayant les mêmes échelles sur les 2 axes, on porte en ordonnée le résultat d'une mesure de l'essai: A, par exemple et, en abscisse, celui de B. On localise, de cette façon, tous les laboratoires dans le plan de la figure, et on place à côté de ces points leur numéro d'identification. On trace ensuite, les médianes horizontales et verticales qui divisent le nuage de points de façon à obtenir autant de points de part et d'autre de chaque médiane.

Cette construction met plus facilement en évidence les points qui se détachent nettement du nuage principal. Ces points correspondent à autant de laboratoires qui seront éliminés. Parmi ces points, on retrouve très souvent des laboratoires qui ont déjà été éliminés par les calculs statistiques. Si, par sa position, un point est douteux, il ne sera pas touché par ce procédé d'élimination.

En se servant des résultats des laboratoires restants, on recalcule à nouveau les facteurs r et R et on ajuste les positions des médianes. Les résultats de ces calculs sont résumés dans un tableau où sont présentées les nouvelles valeurs de R et r .

6.0 ERREURS SYSTÉMATIQUES ET ERREURS DE PRÉCISION

Dans la réalisation d'une mesure expérimentale, deux types d'erreurs peuvent s'introduire: les erreurs de précision et les erreurs systématiques. Les erreurs de précision sont des erreurs aléatoires qui suivent une loi de distribution normale autour d'une valeur centrale. Les erreurs systématiques qui s'ajoutent, surviennent lors de l'utilisation d'un appareil; celles-ci sont dues au réglage de l'instrumentation, l'interprétation d'une norme d'essai, la façon d'appliquer une méthode de mesure, etc....

Une mesure expérimentale se décompose ainsi:

$$M = \mu + e + S_L$$

M = résultat de la mesure expérimentale;

μ = valeur réelle de la grandeur mesurée (valeur généralement inconnue);

e = erreur de précision (positive ou négative);

S_L = erreur systématique propre aux conditions générales du laboratoire L (erreur positive ou négative).

On admet que les conditions expérimentales existant dans le laboratoire L, font commettre aux opérateurs la même erreur systématique, pour un essai donné, quand il est effectué à intervalles de temps relativement courts.

6.1 L'ERREUR DE PRÉCISION

On accède facilement à cette erreur en faisant la différence entre M_1 et M_2 , mesures faites sur deux matériels identiques par le même opérateur travaillant dans le laboratoire L.

$$M_1 - M_2 = d.$$

soit

$$M_1 - M_2 = (\mu + e_1 + S_L) - (\mu + e_2 + S_L)$$

donc

$$M_1 - M_2 = e_1 - e_2$$

Ainsi, la différence entre 2 valeurs expérimentales suivent une loi de distribution normale qui permet le calcul d'une variance:

$$s_a^2 = \frac{\sum d_i}{2p}$$

d_i = différence entre 2 mesures du $i^{\text{ème}}$ laboratoire

p = nombre de laboratoires

s_a^2 = variance des erreurs systématiques

Le facteur 2 du dénominateur provient du fait que les valeurs de d proviennent de 2 mesures indépendantes répétées p fois.

6.2 L'ERREUR SYSTÉMATIQUE

Le traitement de l'erreur systématique est plus délicat. On pourrait déterminer cette erreur en faisant faire aux laboratoires de très nombreuses mesures répétitives. Pour un nombre de mesures suffisamment grand, les erreurs aléatoires s'annulent. Dans ce cas, la variance des moyennes de chaque couple de mesures permettra d'écrire:

$$s_m^2 = s_s^2$$

s_m^2 = variance des moyennes;

s_s^2 = variance des erreurs systématiques

Cependant, un tel procédé n'est pas pensable dans le cadre d'un programme d'échange. Or, il est possible de démontrer que la contribution de s_a^2 dans s_m^2 peut se traduire par la relation:

$$s_m^2 = s_s^2 + s_a^2/2$$

On tiendra compte du fait que cette relation ne s'applique que pour un essai uniforme à deux répétitions. Habituellement, les erreurs systématiques dépassent très notablement les erreurs aléatoires. Dans le but de réduire l'importance de ces erreurs, un programme d'assurance de la qualité doit être implanté dans tout laboratoire.

Quand on calcule s_s^2 et s_a^2 , les valeurs obtenues correspondent à des valeurs moyennes propres au groupe des participants de l'échange seulement, et elle permet de quantifier la qualité des résultats du groupe.

7.0 UTILISATION DES DIAGRAMMES DE DISPERSION

Le point d'intersection des médianes peut être considéré comme la valeur centrale où se placeraient tous les points en l'absence d'erreurs de précision et d'erreurs systématiques. Si

les opérateurs ne font que des erreurs de précision, les points se répartissent de façon aléatoire autour de la valeur centrale. En effet, les erreurs par excès ou par défaut sont équiprobables. En présence d'erreurs systématiques seulement, les points s'alignent sur la bissectrice de l'angle formé par des axes médianes. Quand les deux types d'erreurs sont présents, on observe un essaim de points affectant une forme elliptique dont le grand axe se confond avec la bissectrice des médianes.

La distance entre un point représentatif d'un laboratoire et la valeur centrale est une mesure de l'erreur systématique. L'erreur systématique est simple si le point est placé juste sur la bissectrice ou très près de cette dernière. Si le point représentatif est placé très en dehors de la bissectrice, il se greffe à l'erreur systématique d'autres phénomènes qui seront analysés dans le paragraphe suivant.

Lors de l'examen des graphiques l'attention des participants portera principalement sur les points suivants:

7.1 LE NUAGE DES POINTS REPRÉSENTATIFS A LA FORME D'UNE ELLIPSE APLATIE

Il y a prédominance des erreurs systématiques dans les mesures de tous les laboratoires. Dans quelques cas particuliers, ceci peut aussi vouloir dire que la norme devrait être précisée ou modifiée pour certaines exigences.

7.2 EXISTENCE DE POINTS ÉLOIGNÉS DE LA VALEUR CENTRALE, MAIS PLACÉS SUR OU PRÈS DE LA BISSECTRICE

Ces points indiquent que les laboratoires en cause commettent des erreurs systématiques importantes: valeurs toujours trop élevées, ou trop basses. Cette erreur peut avoir pour cause un appareil mal calibré, ou inadéquat. Cependant, la méthode normalisée est suivie avec une répétabilité apparemment satisfaisante.

7.3 EXISTENCE DE POINTS PLACÉS LOIN DE LA BISSECTRICE

La position de ces points représentatifs sont la preuve que les laboratoires en cause ont introduit une ou plusieurs modifications à la norme, erreur qui s'ajoute à l'erreur systématique déjà présente.

7.4 EXISTENCE DE POINTS PLACÉS PRÈS D'UNE MÉDIANE ET LOIN DE L'AUTRE

Cette disposition montre que l'une des mesures est satisfaisante, mais que l'autre ne l'est pas. Si on exclus l'erreur de calcul ou de transcription, cela peut être l'indication d'un travail de qualité inégale surtout si le même phénomène apparait dans plusieurs essais différents. Il est aussi possible d'observer ce phénomène si les deux essais répétitifs ne sont pas effec-

tués par le même opérateur, procédé en contradiction avec les conditions de l'échange.

7.5 POINTS SE RÉPARTISSANT SUIVANT UN NUAGE CIRCULAIRE DE DIAMÈTRE IMPORTANT

Cet aspect général s'observe quand les erreurs systématiques ne sont pas très importantes, et l'essai marqué par d'importantes erreurs de précision. On rencontre encore cet aspect général quand les échantillons envoyés aux participants sont très hétérogènes.

On constate donc l'importance de l'étude des diagrammes de dispersion: ils sont un guide précieux dans la recherche des erreurs commises lors de réalisation des essais, afin de permettre leur identification et leur correction.

7.6 ÉCART-TYPE GRAPHIQUE DES ERREURS DE PRÉCISION

A partir de la moyenne arithmétique recalculée après élimination visuelle (cf. paragraphe 5.2) on peut calculer un écart-type des erreurs de précision. Soit s_e , cet écart-type et m , la moyenne arithmétique corrigée, on a:

$$s_e = 0,886 \cdot x \cdot m$$

À l'aide de cette valeur on peut tracer une série de cercles concentriques, centrés sur le point d'intersection des médianes, et dont le rayon peut être $1s_e$, $2s_e$, ... Sur les graphiques présentés avec l'analyse des échanges, le cercle tracé a un rayon de $2,5 s_e$. Dans une distribution normale circulaire où prédominerait l'erreur de précision, plus de 95% de la population des laboratoires doit se retrouver à l'intérieur de ce cercle. Ce pourcentage constitue une valeur limite, quand on ne considère qu'un échantillon, néanmoins les points représentatifs qui se placent à l'extérieur de ce cercle sont ceux des laboratoires qui commettent des erreurs systématiques importantes.

8.0 ÉVALUATION DES LABORATOIRES

On a choisi trois critères pour servir de base à cette évaluation, faite pour chaque essai: l'écart-type de la moyenne générale, l'écart de reproductibilité ASTM par rapport à la moyenne générale, l'écart par rapport aux médianes du graphique de dispersion.

On applique à chaque mesure, même dans le cas des laboratoires éliminés, la relation suivante:

$$n = (M-C)/s_C$$

M = mesure obtenue par le laboratoire

C = critère choisi

s_C = écart-type correspondant à C

La valeur de n est donc le nombre d'écart-type (s_C) séparant la mesure M du critère de référence. Puisque toutes les mesures sont ainsi traitées, chaque laboratoire obtiendra 2 cotes pour chaque critère, soit 6 cotes, en tout, pour un essai. Ces cotes sont positives ou négatives selon que M est plus grand ou plus petit que C. La moyenne générale des valeurs absolues des six cotes donne la note globale obtenue par le laboratoire considéré, pour l'essai donné.

Les cotes attribuées aux différentes mesures sont illustrées par le tableau qui suit:

n	Cote
0 - 1,0	4
1,0 - 1,5	3
1,5 - 2,0	2
2,0 - 2,5	1
plus que 2,5	0

Ces cotes ne sont qu'un moyen pratique de situer chaque laboratoire au sein du groupe. Cependant, une cote globale inférieure à 2 signifie que l'essai doit être revu en détail: calibration de l'appareillage, procédure d'exécution, etc....; cette recherche doit mener à une identification détaillée des causes d'erreurs possibles afin de les corriger. Cette démarche serait aussi profitable à tous les laboratoires dont la cote ne dépasse pas 3 dans le but d'améliorer leurs performances.

Références Bibliographiques

Youden W.J., Steiner E.M., Statistical Manual of the Association of the Analytical Chemists, publié par Ass. of Analytical Chemists, Arlington, Va 22209, (1975)

Youden W.J., The Sample, the Procedure, and the Laboratory, Anal. Chem. 12 (1960), no 13, pp 23A - 37A.

Youden W.J., Statistical Aspects of the Ciment Testing Programm, 62d. Annual Meeting of ASTM, June 1959, pp 1120 - 1128.

Youden W.J. Graphical Diagnosis of Interlaboratory test Results, Ind. Qual. Control, 15 (1959) pp 24-28.

Grubbs, Criterion for testing data, 50th Annual Meeting of ASTM (Section B), June 1950.

Jacob B., Recommandations pour la réalisation et l'exploitation des essais interlaboratoires, Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 126 (1953) pp 103-113.

Moreux J.C., Cours GC1-A0470, Analyse et interprétation des résultats des échanges interlaboratoires sur les bétons bitumineux. Faculté des Sciences et de Génie, Université Laval, Mars 1989.

Zaikoff P., Bouchard A., Langlois R., Contrôle de la Qualité des essais sur les mélanges bitumineux au Québec, 24 th Meeting of CTAA, Ottawa, 1979.

Normes: Norme internationale ISO 5725

Norme BNQ 5000-400

Norme ASTM C-670

Jean-Claude Moreux, chim. Ph.D.

Responsable - Section Liants Bitumineux

Sainte-Foy, le 16 octobre 1989.

JCM/mg

MINISTÈRE DES TRANSPORTS



QTR A 199 194