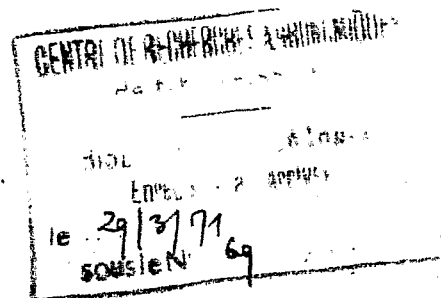
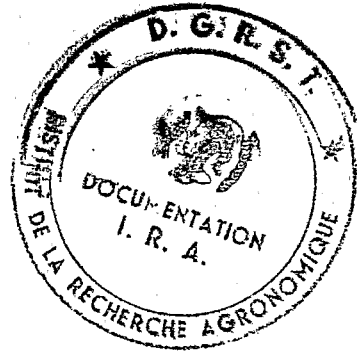


Biblioblique



ETUDE DE LA REPETABILITE ET DE LA REPRODUCTIBILITE
DE LA METHODE ROHAN-D'ORNANO POUR LE DOSAGE DES
PIGMENTS DU CACAO

---oo00000oo---



R. LOTODE
Janvier 1971

N° 597 B

O. R. S. T. O. M. Fonds Documentaire
N° : 18246
Cote : B 146

ETUDE DE LA REPETABILITE ET DE LA REPRODUCTIBILITE

DE LA METHODE ROHAN-D'ORNANO POUR LE DOSAGE DES

PIGMENTS DU CACAO

---oo00oo---

CENTRE DE RECHERCHES
L'ANALYSE
ACTIVET
le 29/3/71
SOLSIEN 69

L'observation des tableaux de données entraîne les conséquences suivantes :

- 1°) L'échantillon N° 204/69 a fait l'objet, pour un certain nombre de laboratoires, de mesures imprécises. Des données telles que : $> 1,5$ ou > 2 ou > 3 , ne peuvent intervenir dans une analyse statistique. Le petit nombre de laboratoires ayant donné deux résultats pour cet échantillon entraîne son abandon.
- 2°) Il est désolant que les laboratoires ayant accepté de faire partie d'une chaîne d'analyse ne suivent pas à la lettre le protocole imposé par le laboratoire-maître.

Seuls 8 laboratoires (N°s 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 14) ont donné deux résultats par échantillon et pour les deux densités optiques. Ils vont seuls intervenir dans l'analyse suivante.

Tout d'abord moyennes et écarts-types de l'ensemble des données par échantillon ont été calculés (tableau 2).

Echantillon	205	206	207
Moyenne	0,410	0,193	0,084
Ecart-type	0,0557	0,0267	0,0152.

L'écart-type croît avec la moyenne et l'alignement des trois points obtenus en portant en abscisse les moyennes et en ordonnée les écarts-types correspondants indique que la transformation logarithmique est appropriée. Elle est convenable également pour les données du tableau 3.

Rappelons les définitions suivantes :

Repétabilité. C'est l'intervalle de confiance de la différence entre deux mesures obtenues dans un même laboratoire par un même opérateur.

Soit $tf \sqrt{2\sigma_e^2}$

σ_e^2 représente la variance intralaboratoire qui sera estimée par le carré moyen résiduel de l'analyse de variance.

.../...

tf sera lu dans la table de STUDENT au seuil de probabilité 5 % par exemple, et pour f degrés de liberté (nombre de degrés de liberté du carré moyen résiduel).

En effet, la variance de la différence de deux mesures est égale à la somme des variances de chaque mesure, soit $2\sigma_e^2$.

Reproductibilité. C'est l'intervalle de confiance de la différence entre deux mesures obtenues dans différents laboratoires par différents opérateurs ne faisant qu'une seule opération.

La reproductibilité fait intervenir, telle qu'elle est définie, la variance interlaboratoire (σ_L^2), la variance intralaboratoire (σ_e^2), mais aussi, quand elle est mesurable, la variance de l'interaction laboratoire x échantillon (σ_{LE}^2). La variance de la reproductibilité est :

$$\sigma_e^2 + \sigma_L^2 + \sigma_{LE}^2$$

La reproductibilité est représentée par :

$$tf \sqrt{2(\sigma_e^2 + \sigma_L^2 + \sigma_{LE}^2)}$$

Il s'agit, par conséquent, d'après les données obtenues, d'estimer les variances σ_e^2 , σ_L^2 , σ_{LE}^2 .

ETUDE DU TABLEAU 2

Densité optique λ 1 (données transformées après multiplication des données brutes par 100).

Labo. / Echantillon	2	3	5	6	8	9	10	14
205	1,61384	1,60531	1,70415	1,65031	1,47712	1,61384	1,57978	1,61278
	1,63043	1,60423	1,70672	1,65042	1,48430	1,61909	1,58320	1,61384
206	1,25768	1,28330	1,37840	1,33445	1,18184	1,20952	1,28780	1,29667
	1,27646	1,28556	1,38561	1,32838	1,18184	1,22531	1,29885	1,28330
207	0,89763	0,88649	1,05690	0,96848	0,81954	0,94448	0,82607	0,94448
	0,89763	0,89209	1,05308	0,96379	0,82607	0,96848	0,80618	0,93952

.../...

ANALYSE DE LA VARIANCE

Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Carré moyen	Espérance mathématique du carré moyen
Totale	4,02098	47		
Echantillons	3,82158	2	1,91079	
Laboratoires	0,16781	7	0,023973	$\sigma_e^2 + 2\sigma_{LE}^2 + 6\sigma_L^2$
Labo. x éch.	0,03034	14	0,0021671	$\sigma_e^2 + 2\sigma_{LE}^2$
Résidu	0,00125	24	0,000052083	σ_e^2

Les formules donnant les espérances mathématiques des divers carrés moyens sont données dans "Statistical theory and methodology in science and engineering" de K.A. BROWNLEE, page 481.

Appelons CMR : carré moyen résiduel
 CML : carré moyen entre laboratoires
 CMLE : carré moyen correspondant à l'interaction entre laboratoires et échantillons,

σ_e^2 est estimé par CMR avec 24 degrés de liberté.

σ_{LE}^2 est estimé par $\frac{1}{2}$ (CMLE - CMR).

σ_L^2 est estimé par $\frac{1}{6}$ (CML - CMLE).

Les nombres de degrés de liberté à effectuer à σ_{LE}^2 et σ_L^2 sont donnés par la formule de WELSH (Biométrika, 29 (1937, pages 350-362).

Formule de WELSH

Le nombre de degrés de liberté de $a_1 S_1^2 + a_2 S_2^2 + \dots + a_k S_n^2 = \sum_i a_i S_i^2$ est donné par la formule :

$$\frac{[\sum_i a_i S_i^2]^2}{\sum_i a_i^2 \frac{(S_i^2)^2}{f_i}}$$

(f_i étant le nombre de degrés de liberté affecté à S_i^2).

.....

Répétabilité

$$\text{Elle est estimée par : } t_{24} \sqrt{2 \sqrt{e}^2} = 2,064 \sqrt{2 \times 0,000052083} \\ = 0,021$$

Ceci représente la répétabilité de la donnée transformée. Appelons x la donnée transformée, D la donnée brute.

On a adopté $x = \log_{10} (100 D)$. On a approximativement :

$$\text{répétabilité de } D = \frac{dD}{dx} \times \text{répétabilité de } x$$

(voir publication I.J. SMITH en référence).

$$\text{Or } 100 D = 10^x \text{ et } \frac{d(100 D)}{dx} = \frac{10^x}{\log_{10} e} = 2,303 \times 10^x \\ = 100 D \times 2,303.$$

Répétabilité de $(100 D) = 100 D \times 2,303 \times$ répétabilité de x et par conséquent :

$$\text{Répétabilité de } D = 2,303 D \times \text{répétabilité de } x \\ = 2,303 D \times 0,021 = \underline{\underline{0,0485 D}}$$

Elle dépend de D et représente donc approximativement 4,85 % de la valeur trouvée.

Par exemple, pour l'échantillon 205 dont la moyenne est 0,410, la répétabilité est 0,020.

Pour l'échantillon 206 de moyenne 0,193, la répétabilité est 0,009 et pour l'échantillon 207 (moyenne = 0,084), elle est 0,004.

Reproductivité

On calcule à l'aide des formules données plus haut :

$$\sqrt{\frac{2}{LE}} = 0,0010575 \text{ (13,3 degrés de liberté)}$$

$$\sqrt{\frac{2}{L}} = 0,0036343 \text{ (5,8 degrés de liberté).}$$

La reproductibilité de x est :

$$\text{tf } \sqrt{2 (0,000052083 + 0,0010575 + 0,0036343)}$$

f calculé également par la formule de WELSH est approximativement égal à 9,5.

.../...

Reproductibilité de $x = 2,228 \times 0,09741 = 0,217$.

La relation liant les reproductibilités des données brutes et des données transformées est la même que celle déterminée pour les ré-pétabilités.

Reproductibilité de $D = 2,303 \times D \times \text{reproductibilité de } x =$
 $\underline{\underline{0,50 D}}$

Elle représente 50 % de la valeur de D.

Par exemple, on trouve pour les échantillons

205	0,205
206	0,096
207	0,042.

Densité optique $\lambda 2$

Le tableau suivant représente les données transformées après multiplication des données brutes par 100.

Labo. !	!							
Echantillon	2	3	5	6	8	9	10	14
205	1,64345	1,63749	1,72997	1,68034	1,50243	1,64738	1,62839	1,64345
	1,66087	1,63649	1,73640	1,67210	1,50515	1,64933	1,63347	1,64444
206	1,26482	1,29003	1,41996	1,34242	1,17026	1,31806	1,30103	1,30103
	1,28330	1,27416	1,42651	1,33244	1,17609	1,30535	1,31175	1,28780
207	0,83885	0,93952	1,00432	0,91908	0,76343	0,91908	0,75587	0,89209
	0,84510	0,93450	0,99123	0,90309	0,76343	0,89763	0,71600	0,88649

ANALYSE DE LA VARIANCE

<u>S.V.</u>	<u>S.C.E.</u>	<u>ddl.</u>	<u>C.M.</u>	<u>E.M.C.M.</u>
Totale	4,96996	47		
Echantillons	4,73370	2	2,36685	
Laboratoires	0,19619	7	0,028027	$\sqrt{e}^2 + 2\sqrt{LE}^2 + 6\sqrt{L}^2$
Labo. x éch.	0,03796	14	0,0027114	$\sqrt{e}^2 + 2\sqrt{LE}^2$
Résidu	0,00211	24	0,000087917	\sqrt{e}^2

$$\sqrt{e}^2 = 0,000087917 \quad (24 \text{ ddl})$$

$$\sqrt{LE}^2 = 0,0013118 \quad (13 \text{ ddl})$$

$$\sqrt{L}^2 = 0,0042193 \quad (5,7 \text{ ddl}).$$

.../...

Des calculs analogues aux précédents conduisent aux résultats suivants :

$$\begin{aligned} \text{Répétabilité de D} &= 0,0631 D \quad (24 \text{ ddl}) \\ \text{Reproductibilité de D} &= 0,544 D \quad (9,7 \text{ ddl}). \end{aligned}$$

Les deux caractéristiques ne sont pas différentes de celles obtenues avec $\lambda 1$.

Les variances obtenues pour les deux caractéristiques ne sont pas significativement différentes quelque soit la longueur d'onde utilisée.

Variance affectée à la

	répétabilité	reproductibilité
$\lambda 1$	0,000052083 (24 ddl)	0,0047439 (9,5 ddl)
$\lambda 2$	0,000087917 (24 ddl)	0,0056190 (9,7 ddl).

On peut par conséquent, pour avoir plus de précision dans l'étude des caractéristiques, adopter la moyenne des variances affectée de la somme des degrés de liberté :

$$\begin{aligned} \text{variance de la répétabilité} &= 0,000070000 \quad (48 \text{ ddl}) \\ \text{variance de la reproductibilité} &= 0,00518145 \quad (19,2 \text{ ddl}) \end{aligned}$$

$$\text{répétabilité de } x = t_{48} \sqrt{2} \times 0,00007 = 0,0239$$

$$\begin{aligned} \text{répétabilité de } D &= 2,303 D \times 0,0239 = 0,055 D \\ &\text{(soit } 5,5 \% \text{ de la valeur de } D\text{)}. \end{aligned}$$

L'intervalle de confiance d'une variance s^2 calculée avec ν degrés de liberté est donnée par la formule suivante (au seuil 5 % par exemple) :

$$\frac{\sqrt{s^2}}{\chi^2_{0,975}} \longleftrightarrow \frac{\sqrt{s^2}}{\chi^2_{0,025}}$$

L'application de cette formule permet de calculer l'intervalle de confiance de la répétabilité : 4,6 à 7 %.

$$\text{reproductibilité de } x = t_{19,2} \sqrt{2} \times 0,00518145 = 0,21327$$

$$\text{reproductibilité de } D = 0,49 D \text{ soit } 49 \% \text{ de la valeur de } D.$$

L'intervalle de confiance de la reproductibilité calculé comme précédemment est : 37,5 à 71,5 %. Il est relativement grand car le nombre de degrés de liberté (19,2) n'est pas assez grand.

.../...

Quelques laboratoires (N^os 4, 7, 11, 12) n'ayant donné qu'un seul résultat, on a tiré au sort une donnée sur les deux présentées par les huit laboratoires intervenant dans l'analyse précédente. L'étude de la reproductibilité a été alors entreprise pour les douze ($\lambda 1$) ou onze ($\lambda 2$) laboratoires avec un résultat pour les trois échantillons 205, 206, 207. Dans ce cas σ_e^2 ne peut être calculé; on obtient seulement σ_L^2 et σ_{LE}^2 . La variance de la reproductibilité est alors $\sigma_L^2 + \sigma_{LE}^2$. (Notons que σ_e^2 n'intervient que très secondairement dans le calcul de la reproductibilité). $\lambda 1$ et $\lambda 2$ ne donnant pas de résultats significativement différents, on a pu calculer la reproductibilité sur l'ensemble des résultats : 0,544 D, soit 54,4 % de la valeur de D mais avec un intervalle de confiance réduit : 41,8 à 70 % (pour 30 degrés de liberté).

ETUDE DU TABLEAU 3

Un premier dépouillement a montré qu'il était nécessaire de conserver un chiffre après la virgule dans les calculs des résultats exprimés par rapport aux absorptions de la solution de Safranine supposées égales à 100. (Voir tableau joint). Les arrondis effectués dans le tableau présenté sont trop importants et perturbaient notamment l'étude de la répétabilité.

Densité optique $\lambda 1$. Après transformation logarithmique des données:

Labo. ! Echantillon !	2	3	5	6	8	9	10	14
205 !	2,02160	1,99344	2,09237	2,04179	1,86451	1,98137	2,03583	2,00000
! :	2,03822	1,99255	2,09482	2,03262	1,86923	1,98677	2,03902	2,00087
206 !	1,66558	1,67117	1,76641	1,72591	1,56937	1,57749	1,74351	1,68395
! :	1,68395	1,67394	1,77379	1,71517	1,56703	1,59329	1,75435	1,67025
207 !	1,30535	1,27416	1,44560	1,35984	1,20683	1,31175	1,28103	1,33244
! :	1,30535	1,28126	1,44091	1,35025	1,21219	1,33646	1,26245	1,32634
! :								

.../...

ANALYSE DE LA VARIANCE

<u>S.V.</u>	<u>S.C.E.</u>	<u>ddl.</u>	<u>C.M.</u>	<u>E.M.C.M.</u>
Totale	4,02022	47		
Echantillons	3,82083	2	1,91042	
Laboratoires	0,16717	7	0,023881	$\sqrt{e}^2 + 2\sqrt{LE}^2 + 6\sqrt{L}^2$
Labo. x éch.	0,03087	14	0,002205	$\sqrt{e}^2 + 2\sqrt{LE}^2$
Résidu	0,00135	24	0,00005625	\sqrt{e}^2

$$\sqrt{e}^2 = 0,000005625 \quad (24 \text{ ddl})$$

$$\sqrt{LE}^2 = 0,0010744 \quad (13,3 \text{ ddl})$$

$$\sqrt{L}^2 = 0,0036127 \quad (5,7 \text{ ddl}).$$

Les calculs menés comme précédemment donnent :

répétabilité = 0,0507 D (24 ddl)
 reproductibilité = 0,50 D (9,5 ddl).

La référence à la Safranine n'a pas amélioré les résultats.

Densité optique $\lambda 2$. Après transformation logarithmique des données:

Labo. ! Echantillon !	2	3	5	6	8	9	10	14
205 !	2,02325	2,00689	2,09968	2,06446	1,93399	1,95809	2,06032	2,00475
! :	2,04060	2,00604	2,10585	2,05385	1,93349	1,95999	2,06521	2,00604
206 !	1,64444	1,65992	1,78958	1,72673	1,60206	1,62839	1,73239	1,66276
! :	1,66276	1,64345	1,79588	1,71433	1,60423	1,61595	1,74351	1,64933
207 !	1,21748	1,30963	1,37291	1,30320	1,19590	1,23045	1,18752	1,25285
! :	1,22531	1,30320	1,35984	1,28556	1,19033	1,20683	1,14613	1,24797

.../...

ANALYSE DE LA VARIANCE

<u>S.V.</u>	<u>S.C.E.</u>	<u>ddl.</u>	<u>C.M.</u>	<u>E.M.C.M.</u>
Totale	4,90386	47		
Echantillons	4,73837	2	2,36918	
Laboratoires	0,12459	7	0,017800	$\sigma_e^2 + 2\sigma_{LE}^2 + 6\sigma_L^2$
Labo. x éch.	0,03857	14	0,002755	$\sigma_e^2 + 2\sigma_{LE}^2$
Résidu	0,00233	24	0,000097083	σ_e^2

$$\sigma_e^2 = 0,000097083 \text{ (24 ddl)}$$

$$\sigma_{LE}^2 = 0,0013290 \text{ (13 ddl)}$$

$$\sigma_L^2 = 0,0029502 \text{ (5 ddl)}$$

Les calculs donnent :

$$\text{répétabilité} = 0,0663 \text{ D (24 ddl)}$$

$$\text{reproductibilité} = 0,48 \text{ D (10,2 ddl)}$$

Les résultats sont semblables à ceux obtenus avec $\lambda 1$ et la référence à la Safranine n'a pas non plus amélioré les conclusions (peut être légèrement la reproductibilité).

Les variances obtenues pour les deux caractéristiques ne sont pas significativement différentes quelque soit la longueur d'onde utilisée.

Variance affectée à la

	répétabilité	reproductibilité
$\lambda 1$	0,000056250 (24 ddl)	0,0047434 (9,5)
$\lambda 2$	0,000097083 (24 ddl)	0,0043763 (10,2)

On peut donc, là aussi, adopter la moyenne des variances affectée de la somme des degrés de liberté.

$$\text{Variance de la répétabilité} = 0,000076667 \text{ (48 ddl)}$$

$$\text{Variance de la reproductibilité} = 0,00455985 \text{ (19,7 ddl)}$$

$$\text{Répétabilité de } x = t_{48} \sqrt{2} \times 0,000076667 = 0,02501$$

$$\text{Répétabilité de } D = 2,303 \text{ D} \times 0,02501 = 0,0576.$$

(soit environ 5,8 % de la valeur de D).

.../...

L'intervalle de confiance de la répétabilité est : 4,8 à 7,3

Reproductibilité de $x = t_{19,7} \sqrt{2 \times 0,00455985} = 0,1990$.

Reproductibilité de D = 0,458 D (soit 45,8 % de la valeur de D).

L'intervalle de confiance de la reproductibilité est : 35 à 66,5 %.

Le fait de se référer à la Safranine n'a pas amélioré la répétabilité, ce qui est logique. Par contre, la reproductibilité semble légèrement meilleure quoique l'amélioration ne soit pas significative.

De même que pour le tableau 2, on a pu calculer la reproductibilité sur les onze ou douze laboratoires ayant donné au moins un résultat. On obtient 0,48 D, soit 48 % de la valeur de D avec un intervalle de confiance de 38,5 à 64,5 %. Le bénéfice acquis en se référant à la Safranine est faible quoique non négligeable.

* *

En conclusion, si la répétabilité semble passable, aux alentours de 5 % de la valeur, la reproductibilité est franchement mauvaise à 50 %. Il semble que la technique d'analyse ne soit pas rigoureusement la même d'un laboratoire à l'autre. L'intervalle de confiance de cette dernière caractéristique est trop grand. Trente degrés de liberté au minimum sont nécessaires pour une estimation suffisamment précise d'une variance. Encore une fois, il est bien dommage que les quinze laboratoires n'aient pas donné les deux données pour chacun des quatre échantillons.

* *

REFERENCES

I.J. SMITH - The precision of I.P. Test methods - Journal of the Institute of Petroleum, vol. 49, N° 474 - Juin 1963.

K.A. BROWNLEE - Statistical theory and methodology in science and engineering - second edition.-

* *

*

YAOUNDE, le 6 JANVIER 1971

TABLEAU 2

RESULTATS DE LA DETERMINATION DES PIGMENTS

$\lambda_1 = 525 - \lambda_2 = 545$

Echantillon Laboratoire	205/69		206/69		207/69		Safranine (4mg/l)	
	Absorption		Absorption		Absorption		Absorption	
	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0,411 0,427	0,440 0,458	0,181 0,189	0,184 0,192	0,079 0,079	0,069 0,070	0,391 -	0,417 -
3	0,403 0,402	0,434 0,433	0,192 0,193	0,195 0,188	0,077 0,078	0,087 0,086	0,409 0,409	0,427 0,427
4	0,429 -	0,462 -	0,206 -	0,215 -	0,094 -	0,084 -	0,370 -	0,356 -
5	0,506 0,509	0,537 0,545	0,239 0,243	0,263 0,267	0,114 0,113	0,101 0,098	0,409 0,409	0,427 0,427
6	0,447 0,442	0,479 0,470	0,216 0,213	0,220 0,215	0,093 0,092	0,083 0,080	0,406 0,410	0,413 0,415
7	0,40 -	- -	0,195 -	- -	0,091 -	- -	0,42 -	- -
8	0,300 0,305	0,318 0,320	0,152 0,152	0,148 0,150	0,066 0,067	0,058 0,058	0,410 0,412	0,370 0,373
9	0,411 0,416	0,444 0,446	0,162 0,168	0,208 0,202	0,088 0,093	0,083 0,079	0,429 -	0,489 -
10	0,380 0,383	0,425 0,430	0,194 0,199	0,200 0,205	0,067 0,064	0,057 0,052	0,350 -	0,370 -
11	0,436 -	0,478 -	0,227 -	0,233 -	0,141 -	0,135 -	0,425 -	0,515 -
12	0,295 -	0,325 -	0,160 -	0,164 0,163	0,077 -	0,070 0,069	0,350 -	0,438 -
14	0,410 0,411	0,440 0,441	0,198 0,192	0,200 0,194	0,088 0,087	0,078 0,077	0,410 -	0,435 -

TABLEAU 3 (Corrigé)

RESULTATS EXPRIMES PAR RAPPORT AUX ABSORPTIONS
A λ 1 et λ 2 DE LA SOLUTION DE SAFRANINE SUPPOSEES
EGALES A 100

Echantillon Laboratoire	205/69		206/69		207/69	
	Absorption		Absorption		Absorption	
	λ 1	λ 2	λ 1	λ 2	λ 1	λ 2
2	105,1	105,5	46,3	44,1	20,2	16,5
	109,2	109,8	48,3	46,0	20,2	16,8
3	98,5	101,6	46,9	45,7	18,8	20,4
	98,3	101,4	47,2	44,0	19,1	20,1
4	115,9	129,8	55,7	60,4	25,4	23,6
	-	-	-	-	-	-
5	123,7	125,8	58,4	61,6	27,9	23,6
	124,4	127,6	59,4	62,5	27,6	22,9
6	110,1	116,0	53,2	53,3	22,9	20,1
	107,8	113,2	51,9	51,8	22,4	19,3
7	95,2	-	46,4	-	21,7	-
	-	-	-	-	-	-
8	73,2	85,9	37,1	40,0	16,1	15,7
	74,0	85,8	36,9	40,2	16,3	15,5
9	95,8	90,8	37,8	42,5	20,5	17,0
	97,0	91,2	39,2	41,3	21,7	16,1
10	108,6	114,9	55,4	54,0	19,1	15,4
	109,4	116,2	56,8	55,4	18,3	14,0
11	102,6	92,8	53,4	45,2	33,2	26,2
	-	-	-	-	-	-
12	84,3	74,2	45,7	37,4	22,0	16,0
	-	-	-	37,2	-	15,7
14	100,0	101,1	48,3	46,0	21,5	17,9
	100,2	101,4	46,8	44,6	21,2	17,7