

Jean PÉTARD
ORSTOM, Montpellier

VARIABILITÉ D'UN ÉCHANTILLON TÉMOIN

Le laboratoire de Nouméa, depuis de nombreuses années, utilise pour le contrôle de la qualité des analyses des échantillons témoins de sol et de végétaux. Les échantillons introduits dans chaque série d'analyse sont traités comme l'ensemble des échantillons (ils ne sont l'objet d'aucune attention particulière). Les résultats ainsi obtenus peuvent être pris en considération (ils sont le reflet des mesures effectuées sur tous les échantillons) et nous informer sur l'exécution de l'analyse (respect du protocole, fonctionnement des appareils).

Le nombre important de résultats recueillis depuis 1990 et les observations faites pendant les trois années m'ont encouragé à vérifier une première idée : la variabilité des lots au sein d'un même échantillon témoin. Par ailleurs, l'exploitation de ces données offrait la possibilité d'apprécier (à posteriori) la qualité du travail accompli et d'effectuer les éventuelles corrections nécessaires.

Cet exposé est davantage une étude sur le contrôle de la qualité des analyses ou du travail effectué au laboratoire. L'hétérogénéité des lots d'échantillons témoins utilisés ne peut pas être mise en évidence par la seule analyse des résultats issus d'un unique laboratoire, comme il le sera exposé dans ce document. Une telle démonstration nécessiterait la participation de plusieurs laboratoires effectuant eux-mêmes un grand nombre de détermination sur chaque sous-échantillon. La quantité de travail nécessaire à confirmer ou infirmer une hétérogénéité est considérable, est-elle justifiable ? Il est donc préférable, pour réaliser un échantillon témoin, d'opérer avec une extrême rigueur pour assurer le succès de l'opération.

Les moyens statistiques mis en œuvre pour cette étude sont simples ; ils sont disponibles à partir de logiciels du commerce (STATGRAPHICS® ou Microsoft® EXCEL).

Avant l'étude des résultats de deux témoins (un végétal et un sol), il m'a semblé utile de présenter la procédure utilisée pour la préparation de ces témoins.

1. Préparation des échantillons témoins

1.1. Échantillon témoin de sol

L'échantillon est séché à l'air (environ 60 kg) puis tamisé à 8 mm. Il est ensuite versé sur un tapis (une bâche ou une feuille épaisse de plastique). Par pelletées « d'égale volume » nous constituons un tas sur un coin du tapis en versant le contenu de chaque pelletée au sommet du tas. Ce premier tas est

alors déplacé à l'autre extrémité du tapis en prélevant cette fois alternativement le sol dans les quarts opposés puis dans les deux derniers quarts restants. L'opération est répétée trois fois.

La totalité de l'échantillon est ensuite versée dans un partiteur (ou diviseur) double qui permet, en une seule opération, de diviser l'échantillon en quatre parties. L'appareil comprend un premier diviseur (dont la largeur des barreaux doit être au minimum égale à 12 mm) disposé au-dessus de deux autres diviseurs identiques au premier, les deux premières fractions, droite et gauche, sont chacune immédiatement et simultanément divisées en deux fractions. Les quatre fractions ainsi obtenues sont reprises et mélangées par un nouveau passage dans le partiteur (*chaque nouveau quart contient le quart de chaque fraction précédente*). L'opération est répétée deux fois. A la fin de la dernière partition, chaque quart contient $1/64$ des quarts initiaux.

L'ensemble des lots est de nouveau divisé ($1/4$) selon le schéma de partition ci-dessous. Les lots de gauche (Gg et Gd $1/4$) sont isolés pour un traitement ultérieur, alors que les deux lots de droite sont mélangés dans le partiteur (division au $1/8$). Les lots de gauche (Gg₁ et Gd₁ $1/8$) sont isolés et les deux lots de droite (Dg₁ et Dd₁ $1/8$) sont divisés simultanément (division au $1/16$). Les lots de gauche (Gg₁ et Gd₁ $1/8$) sont à leur tour divisés au $1/16$. La même procédure est appliquée aux premiers lots de gauche (Gg et Gd $1/4$).

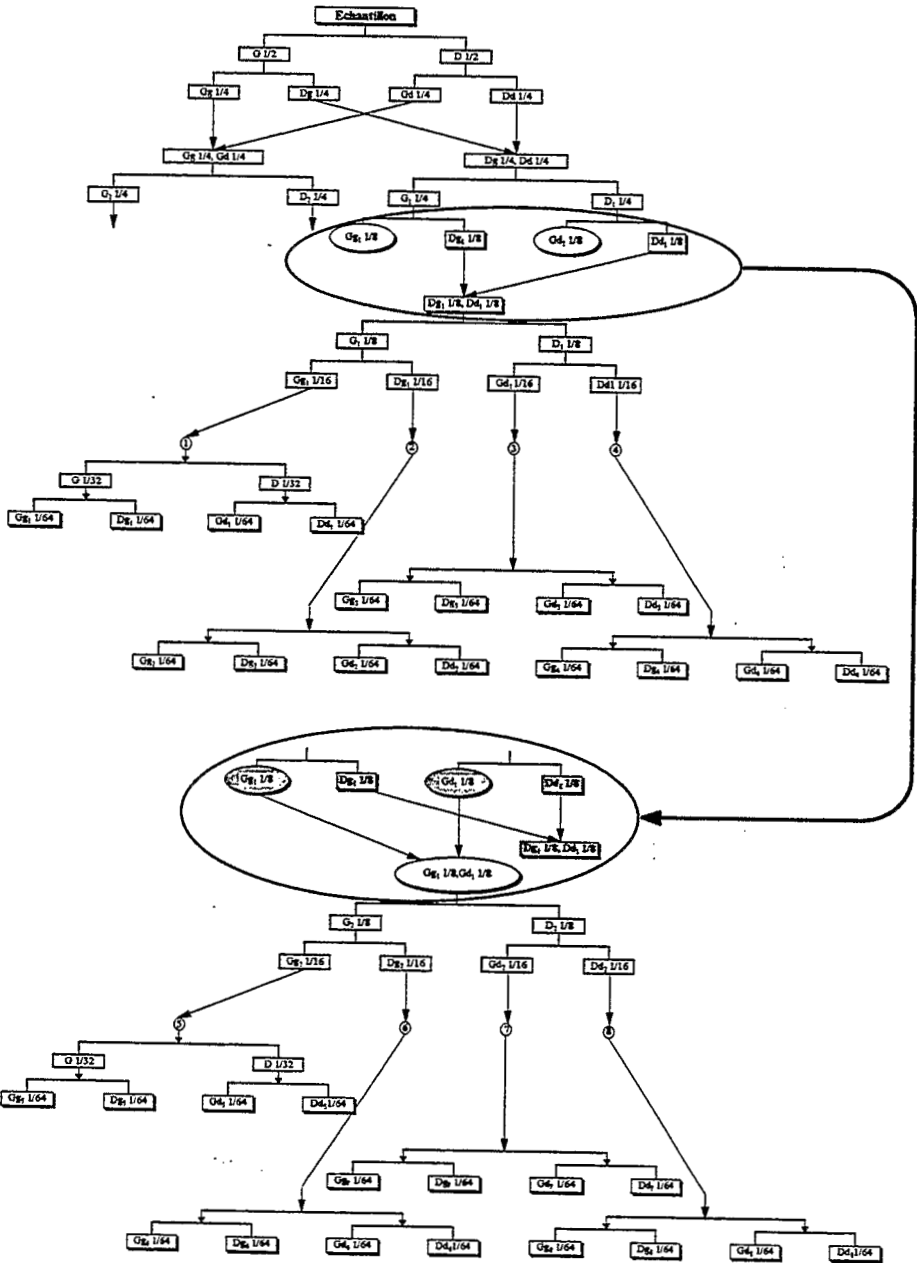
Chaque $1/16$ précédemment obtenu est alors tamisé à 2 mm puis divisé dans un partiteur simple (la largeur des barreaux doit être au minimum égale à 12 mm). Chaque $1/32$ est à son tour divisé pour obtenir deux fractions représentant chacune $1/64$ de l'échantillon total. Cette partition nous donne 64 échantillons qui sont pesés pour un premier contrôle de qualité. L'écart de poids doit être compris entre $\pm 0,5$ % par rapport à la moyenne. Si l'écart est supérieur, l'opération est à recommencer.

Une grande rigueur s'impose pour obtenir ce résultat. Les partiteurs doivent être nettoyés avec un pinceau à la fin de chaque passage, en commençant par le partiteur supérieur, pour récupérer toutes les particules dans chaque lot auquel elles appartiennent.

1.2. Échantillon témoin de végétaux

L'échantillon témoin peut être constitué soit de tiges, de feuilles, de graines, de racines ou d'un mélange de tiges et de feuilles. Les différentes parties des plantes sélectionnées sont, aussi rapidement que possible, mises à sécher à l'étuve à 105 °C pendant 48 heures. Après séchage, chaque partie est broyée séparément dans un broyeur à couteaux et tamisée à 0,50 mm.

Schéma de partition



La procédure de préparation du témoin diffère de celle utilisée pour le sol car le volume d'échantillon est plus petit et la densité des particules ne permet pas la multiplication des partitions dans un diviseur (pour limiter les pertes des particules les plus fines et pour éviter une modification de leur distribution lors des divisions successives). On utilise pour effectuer une première homogénéisation un récipient (ou bol ou flacon) cylindrique de cinq litres à large ouverture (à vis) dont le couvercle supporte une double hélice de longueur légèrement inférieure à la profondeur du récipient. Cette double hélice assure le brassage et la redistribution de la poudre à l'intérieur du bol. Pour assurer une meilleure action de la double hélice son diamètre doit tendre vers le diamètre intérieur du bol (moins quelques mm), il importe donc que l'ouverture de ce dernier soit la plus grande possible. Le récipient (ou bol) est placé sur un agitateur rouleuse pendant plusieurs heures. L'échantillon est ensuite divisé par partitions successives en utilisant un petit diviseur (la largeur des barreaux doit être au minimum égale à 5 mm) jusqu'à obtention du nombre de lots souhaités.

2. Variabilité des sous-échantillons

Après avoir rapidement évoqué la préparation des échantillons témoins abordons la variabilité des lots, cette variabilité existe-t-elle ?

2.1. Échantillon de végétaux

Il s'agit d'un mélange de tiges et de feuilles de maïs dans lequel les nervures des feuilles et les parties des tiges se différencient très nettement du limbe broyé beaucoup plus finement.

Azote

L'analyse est effectuée selon la méthode Kjeldahl. L'ammonium formé est déterminé par titrimétrie après déplacement par la soude et entraînement à la vapeur.

Nombre de dosages	110
Moyenne	7,190
Médiane	7,170
Ecart type	0,254
Valeur estimée sur la moyenne	$7,19 \pm 0,05 \text{ g kg}^{-1}$
Précision de la mesure	$7,2 \text{ g kg}^{-1}$
Intervalle de confiance à 95 %	$\pm 0,5 \text{ g kg}^{-1}$
Coefficient de variation pour l'ensemble de la population	$\pm 3,5 \%$
Coefficient de variation pour l'ensemble des groupes	$\pm 3,5 \%$

L'histogramme (fig. 1) montre une distribution proche de la normale, trois points sont cependant hors des limites $\pm 2\sigma$. Ces points apparaissent parfaitement dans le graphique de répartition des valeurs dans le temps (fig. 2).

Figure 1 : Histogramme de distribution

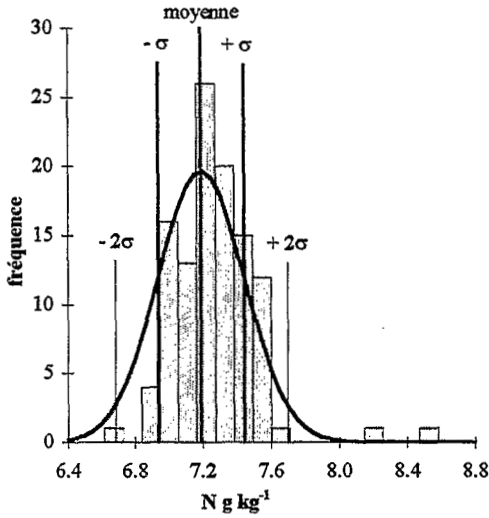
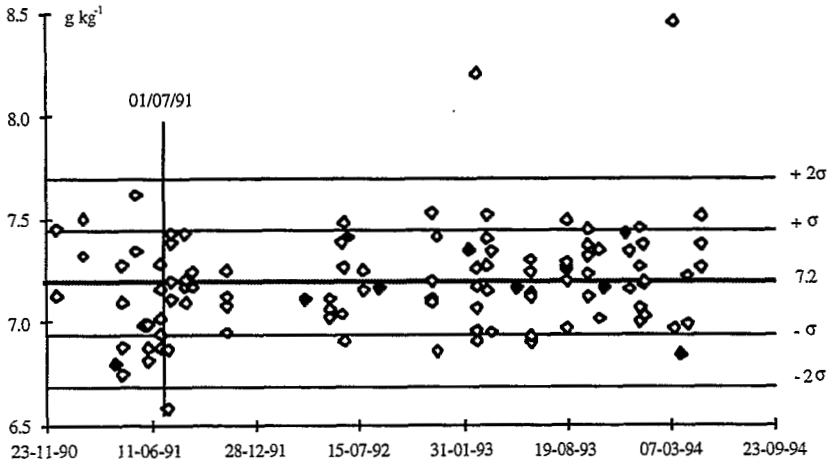


Figure 2 : Répartition des mesures de l'azote



Au début des mesures, jusqu'en août 1991, la distribution est éparse. Les résultats sont moins dispersés par la suite et sont contenus à l'intérieur ou très proche des limites $\pm \sigma$ ($\pm 0,25$) ; est-ce la conséquence du remplacement de l'appareillage de minéralisation et de distillation par l'ensemble digesteur/distillateur de marque Buchi mis en place au deuxième semestre 1991 ? L'utilisation, à partir de 1992, d'oxyde de titane à la place du sélénium dans le catalyseur de minéralisation ne paraît pas avoir influencé la distribution des résultats.

L'étude du dosage de ce premier élément ne fait pas ressortir de distorsion dans la distribution des résultats et n'apporte aucune information sur une hétérogénéité des différents lots d'échantillon utilisés pour l'analyse. Elle nous informe seulement de la reproductibilité des mesures.

Calcium

La poudre végétale est calcinée à 400 °C (dans un courant d'air). Les cendres sont reprises par une solution chlorhydrique. La solution est ensuite filtrée et volumée. Le calcium est dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

Nombre de dosages	74
Moyenne	1,344
Médiane	1,329
Ecart type	0,055
Valeur estimée sur la moyenne	$1,34 \pm 0,01 \text{ g kg}^{-1}$
Précision de la mesure	$1,3 \text{ g kg}^{-1}$
Intervalle de confiance à 95 %	$\pm 0,08 \text{ g kg}^{-1}$
Coefficient de variation pour l'ensemble de la population	$\pm 4,0 \%$
Coefficient de variation pour l'ensemble des groupes	$\pm 3,2 \%$

L'histogramme (fig. 3) est décalé par rapport à la courbe de Gauss. L'étude de la distribution montre que 60 % des mesures sont comprises entre $\bar{x} - 2\sigma$ et \bar{x} :

- 11 % des mesures sont comprises entre	$\bar{x} - 2\sigma$ et $\bar{x} - \sigma$
- 49 % des mesures sont comprises entre	$\bar{x} - \sigma$ et \bar{x}
- 27 % des mesures sont comprises entre	\bar{x} et $\bar{x} + \sigma$
- 9 % des mesures sont comprises entre	$\bar{x} + \sigma$, et $\bar{x} + 2\sigma$
- 4 % des mesures sont supérieures à	$\bar{x} + 2\sigma$

L'analyse de la figure 4 fait ressortir, dans une période allant du début des mesures jusqu'à juillet 1991, un groupe de valeurs supérieures à la moyenne. Au-delà de juillet 1991, les valeurs apparaissent réparties par rapport à la moyenne dans l'intervalle $\bar{x} \pm \sigma$, avec toutefois une distribution plus large à partir de février 1993. On remarque, dans cette période, 8 valeurs inférieures à $\bar{x} - \sigma$ pour seulement 2 valeurs supérieures à $\bar{x} + \sigma$.

Figure 3 : Histogramme de distribution

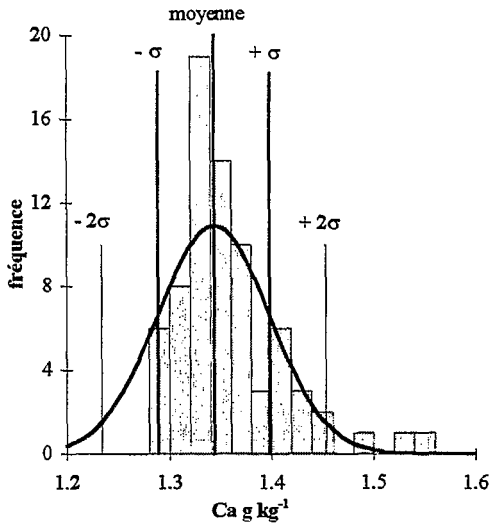


Figure 4 : Répartition des mesures du dosage du calcium

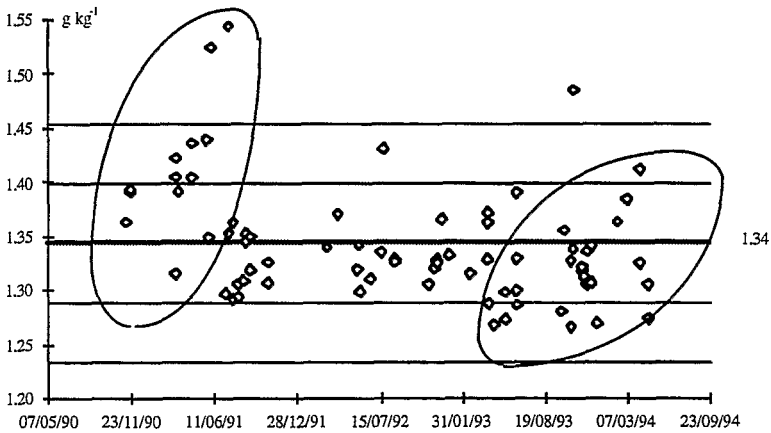
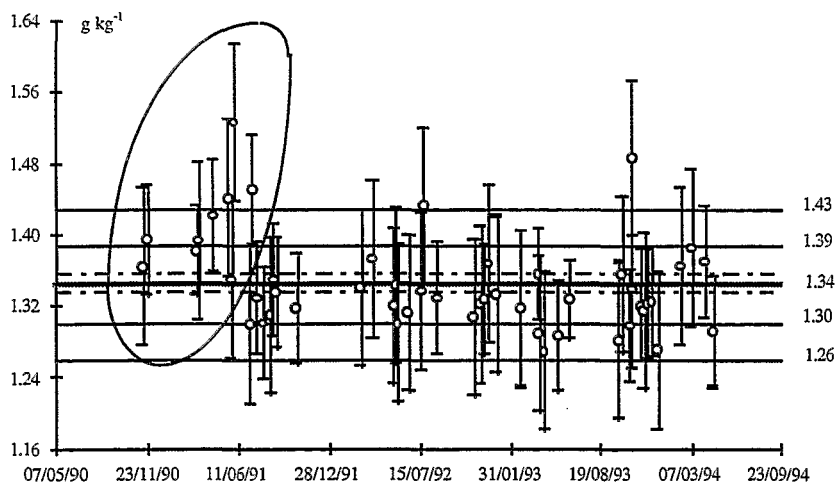


Figure 5 : Valeurs moyennes de chaque groupe de mesures et intervalles de confiance



La figure 5 fait apparaître les valeurs qui sont à rejeter.

La distribution des valeurs de calcium montre que deux épisodes d'importance inégale ont marqué l'analyse de cet élément sans que l'on puisse en trouver une justification.

Potassium

Le potassium est dosé par spectrométrie d'émission (mode flamme) à partir de la solution de minéralisation (solution chlorhydrique).

Nombre de dosages	74
Moyenne	14,466
Médiane	14,536
Ecart type	0,346
Valeur estimée sur la moyenne	$14,47 \pm 0,06 \text{ g kg}^{-1}$
Précision de la mesure	$14,5 \text{ g kg}^{-1}$
Intervalle de confiance à 95 %	$\pm 0,5 \text{ g kg}^{-1}$
Coefficient de variation pour l'ensemble de la population	$\pm 2,4 \%$
Coefficient de variation pour l'ensemble des groupes	$\pm 1,8 \%$

L'histogramme est décalé vers les valeurs supérieures. La distribution des mesures ne suit pas une loi normale. 18,5 % des mesures sont inférieures à $\bar{x} - \sigma$; 78 % des mesures de ce groupe ont été effectuées après le 26 octobre 1993, il y a lieu de s'intéresser à cet événement.

Figure 6 : Histogramme de distribution

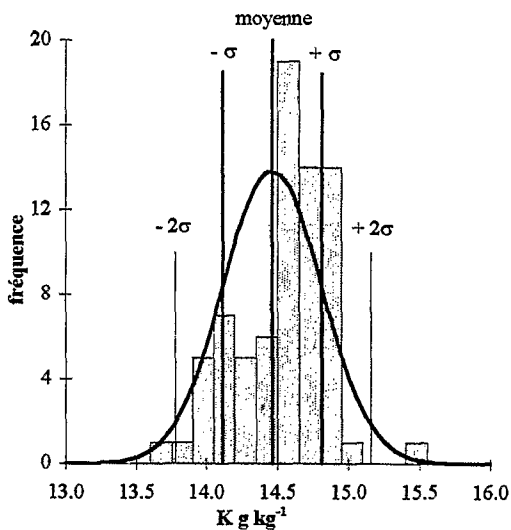
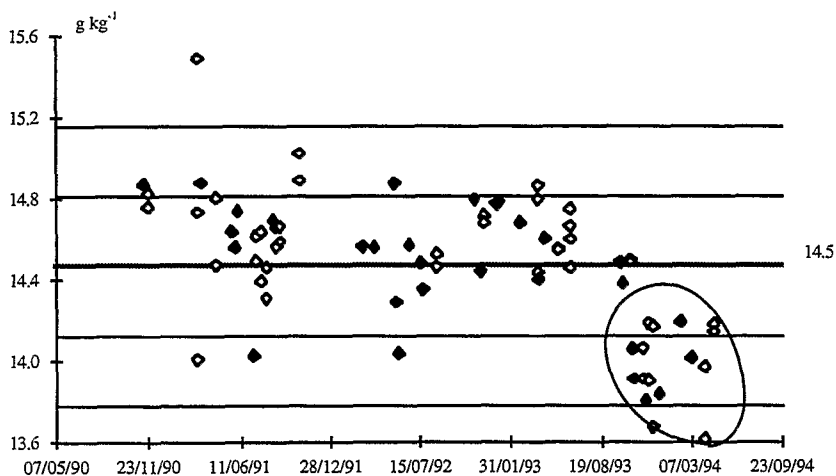
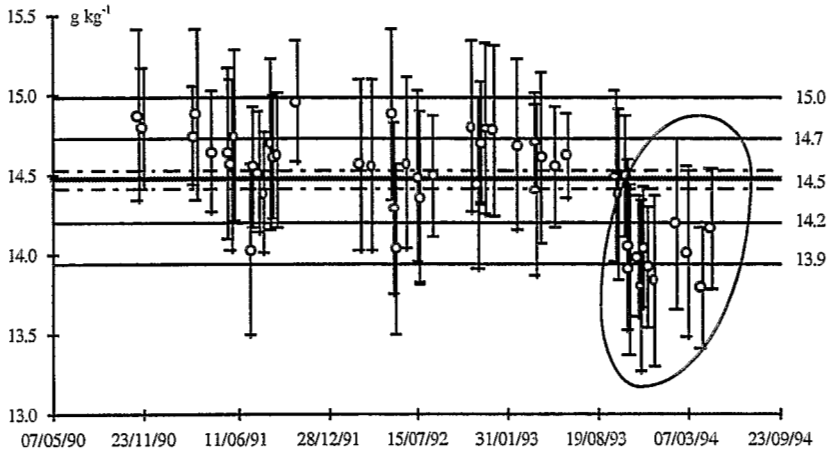


Figure 7 : Répartition des mesures du potassium



La figure 8 ci-dessous montre que 50 % des mesures effectuées après le 26 octobre 1993 doivent être rejetées.

Figure 8 : Valeurs moyennes de chaque groupe de mesures et intervalles de confiance



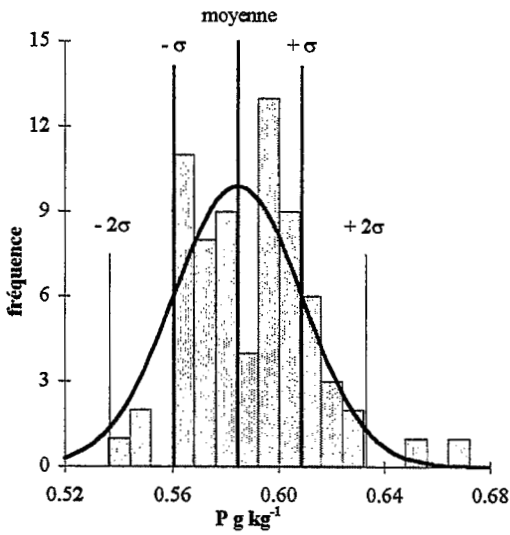
Phosphore

Le phosphore est dosé par spectrométrie d'absorption moléculaire du complexe phospho-vanadomolybdique, à partir de la solution de minéralisation (solution chlorhydrique).

Nombre de dosages	70
Moyenne	0,585
Médiane	0,585
Ecart type	0,024
Valeur estimée sur la moyenne	$0,585 \pm 0,004 \text{ g kg}^{-1}$
Précision de la mesure	$0,58 \text{ g kg}^{-1}$
Intervalle de confiance à 95 %	$\pm 0,03 \text{ g kg}^{-1}$
Coefficient de variation pour l'ensemble de la population	$\pm 4,1 \%$
Coefficient de variation pour l'ensemble des groupes	$\pm 2,8 \%$

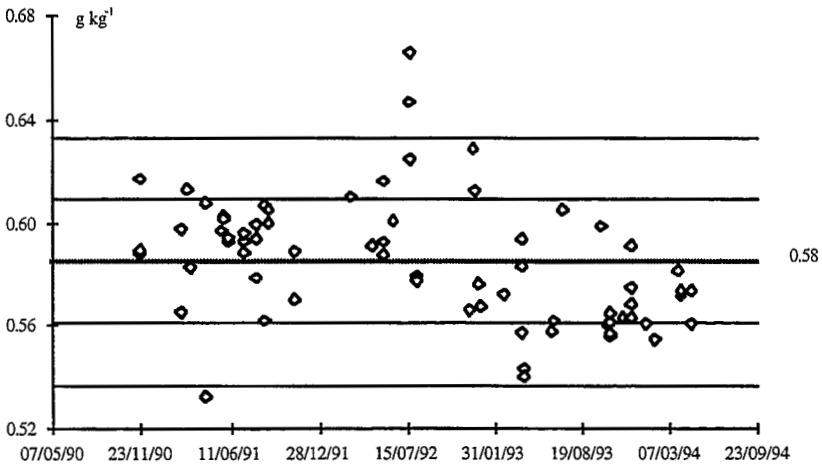
L'histogramme se rapproche d'une forme bimodale. On peut alors imaginer que nous avons deux populations.

Figure 9 : Histogramme de distribution



Le graphique de répartition des mesures (figure 10) fait apparaître que 75 % des valeurs sont supérieures à la moyenne dans la première partie (jusqu'au 31 décembre 1992). Après le 1^{er} janvier 1993, 85 % des valeurs sont inférieures à la moyenne.

Figure 10 : Répartition des mesures du phosphore



Le coefficient de variation est égal à 3,9 % pour la première période et à 2,7 % pour la seconde, alors qu'il est égal à 8,2 % pour la population et à 5,7 % pour l'ensemble des groupes.

Discussion

La distribution est :

normale pour l'azote, normale avec une traîne vers les valeurs supérieures à la moyenne pour le calcium, décalée vers les valeurs supérieures à la moyenne pour le potassium, bimodale pour le phosphore.

S'il existe une variabilité des lots, nous devrions observer les mêmes variations aux mêmes dates pour chaque élément. Or nous constatons :

- une tendance vers un abaissement des teneurs en P, K et Ca alors que les teneurs en N demeurent constantes.
- deux groupes de résultats de phosphore différenciés, avant et après le 1^{er} janvier 1993.
- une chute des teneurs en potassium à partir du 26 octobre 1993.

Les dosages des trois premiers éléments sont effectués sur le même extrait ; il y a donc lieu prioritairement de s'assurer si le protocole d'analyse est rigoureusement suivi et de vérifier la justesse des résultats par l'analyse d'un échantillon de référence. Les contrôles des étalons, des paramètres des dosages ainsi que celui des procédures instrumentales des mesures spectrométriques (absorption moléculaire, absorption atomique ou émission) doivent également être entrepris principalement pour le dosage du potassium.

Tableau 1 : Valeurs moyennes et coefficients de variation

élément	du 20/11/90 au 25/04/94		du 01/02/90 au 01/07/91		
	teneur g kg ⁻¹	coefficient de variation		teneur g kg ⁻¹	coefficient de variation
		ensemble des mesures	ensemble des groupes		
N	7,2	3,5	3,5	7,0	4,4
Ca	1,34	4,0	3,2	1,31	6,1
K	14,5	2,4	1,8	14,4	4,4
P	0,58	4,1	2,8	0,57	4,0

Le tableau ci-dessus montre que, dans les conditions standards d'exécution des analyses, la variation de la teneur est faible. Par contre, le coefficient de

variation a sensiblement diminué pour trois des éléments (N, Ca et K). Dans le cas du phosphore les variations observées avant et après le 1^{er} janvier 1993 sont la cause d'un accroissement du coefficient de variation.

La précision des analyses ne permet pas de faire apparaître une variabilité du témoin. L'incidence des erreurs aléatoires et systématiques est trop forte pour mettre en évidence des différences inférieures aux coefficients de variation des éléments dosés. Cette étude a le mérite de faire ressortir des variations anormales des mesures ; il convient d'en définir les origines et d'apporter les corrections éventuelles.

2.2. Échantillon de sol

Nous analyserons les dosages de l'azote total, du carbone total, de la capacité d'échange cationique, du calcium et du magnésium échangeable.

Azote total

L'analyse est effectuée selon la méthode Kjeldahl. L'ammonium formé est déterminé par titrimétrie après déplacement par la soude et entraînement à la vapeur.

Nombre de dosages	77
Moyenne	1,928
Médiane	1,935
Ecart type	0,044
Valeur estimée sur la moyenne	1,93 ± 0,01 g kg ⁻¹
Précision de la mesure	1,93 g kg ⁻¹
Intervalle de confiance à 95 %	± 0,06 g kg ⁻¹
Coefficient de variation pour l'ensemble de la population	± 2,3 %
Coefficient de variation pour l'ensemble des groupes	± 1,7 %

L'histogramme (fig. 11) montre une distribution proche de la normale avec cependant un décalage vers les valeurs supérieures ; la médiane se situe à 1,935.

A partir de la figure 12, on observe que seulement 23 % des valeurs sont supérieures à \bar{x} avant le 1^{er} juillet 1991 (date de changement de l'appareillage de minéralisation et de distillation), alors que 72,5 % des valeurs sont supérieures à \bar{x} après cette date. Lors de l'analyse des résultats de l'azote dans les végétaux, nous nous étions demandés si le changement d'appareillage avait eu une incidence sur les résultats mesurés, il semble que nous avons maintenant un élément de réponse venant confirmer l'hypothèse précédemment émise.

fig. 11 : Histogramme de distribution

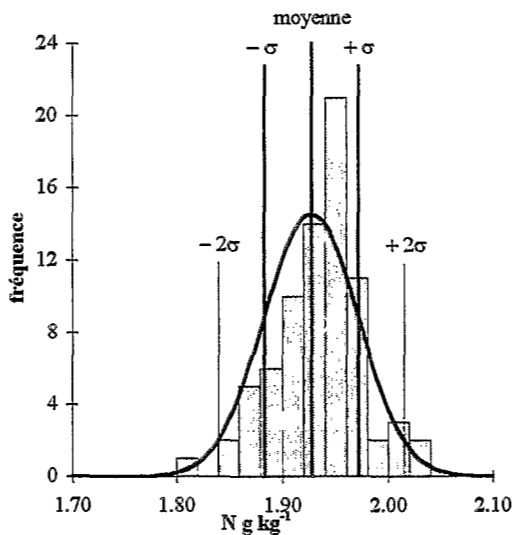
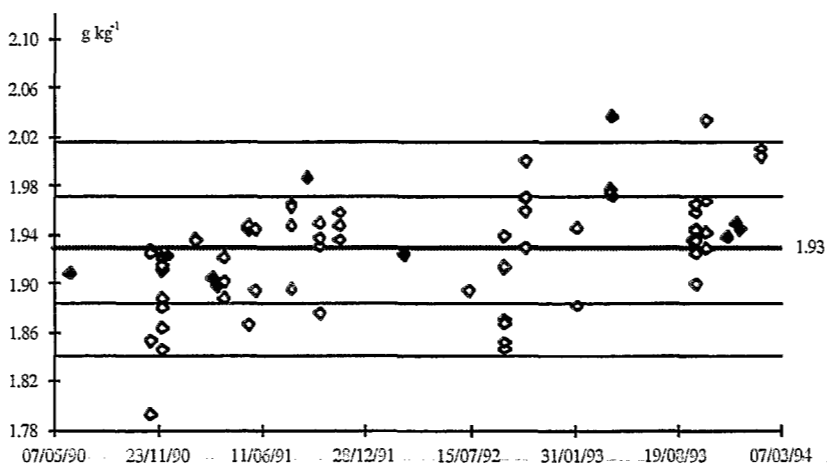


Figure 12 : Répartition des mesures de l'azote total



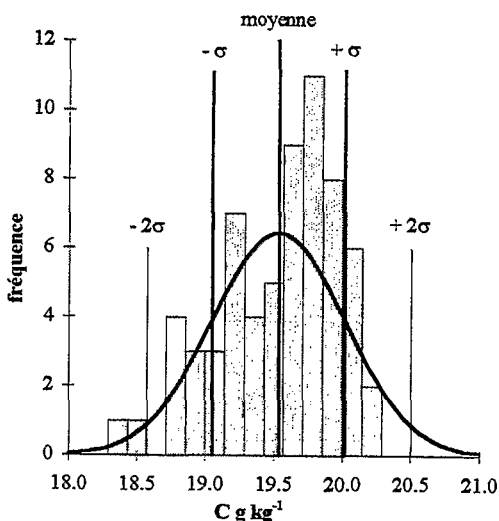
Carbone total

Le carbone total est dosé selon la méthode Walkley & Black, par oxydation de la matière organique par du dichromate (à froid ; on utilise la chaleur de la réaction exothermique de la dilution de l'acide sulfurique par une solution aqueuse) et titrage en retour de l'excès de dichromate.

Nombre de dosages	64
Moyenne	19,538
Médiane	19,657
Ecart type	0,48
Valeur estimée sur la moyenne	19,5 ± 0,1 g kg ⁻¹
Précision de la mesure	19,5 g kg ⁻¹
Intervalle de confiance à 95 %	± 0,6 g kg ⁻¹
Coefficient de variation pour l'ensemble de la population	± 2,5 %
Coefficient de variation pour l'ensemble des groupes	± 1,6 %

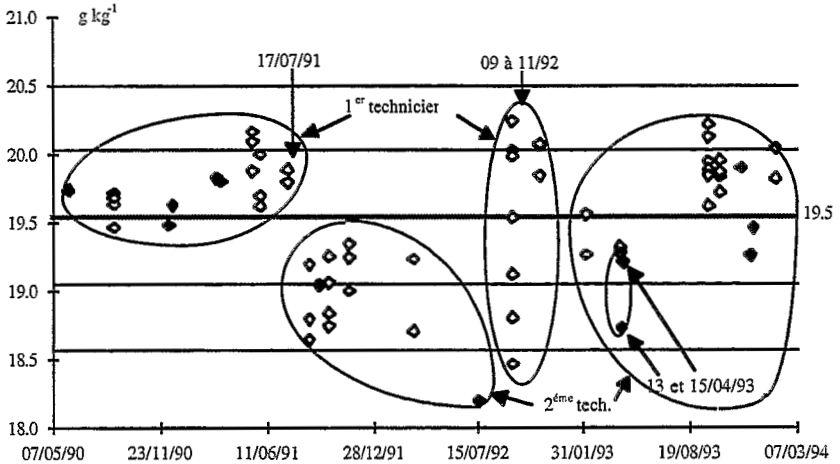
La valeur de la médiane comparée à la valeur de la moyenne nous avertit d'une distribution s'éloignant de la normale. L'histogramme de la figure 13 nous le confirme.

Figure 13 : Histogramme de distribution



Le graphique de répartition de l'ensemble des mesures fait ressortir les groupes de points qui peuvent être mis en relation avec les évolutions techniques qu'a subies la méthode ainsi qu'avec la succession des deux techniciens qui ont réalisé cette analyse.

Figure 14 : Répartition des mesures de carbone total



En effet, le point de fin de titrage était tout d'abord déterminé par potentiométrie à l'aide d'un millivoltmètre à aiguille. La variation de potentiel est très rapide (de - 450 à - 150 mv pour un couple d'électrodes platine/tungstène) et l'approche du point de fin de titrage est difficilement prévisible ; les résultats sont donc influencés par la patience de l'analyste. On observe sur la figure 14 un premier groupe de points (jusqu'au 17/07/91) appartenant à un premier technicien. Le second groupe (du 25/08/91 au 15/07/92) appartient au deuxième technicien moins patient (rappelons qu'il s'agit d'un dosage en retour, un excès d'agent titrant se traduit par un résultat par défaut). Le premier technicien a de nouveau effectué les dosages du 17/09/ au 09/11/92, avec cette fois un appareil à lecture digitale. Enfin, à partir de janvier 1993, le second technicien effectue les dosages avec un titrimètre automatique. L'analyse statistique des mesures obtenues après le 17/09/92 fait état de groupes homogènes à l'exception des mesures obtenues les 13 et 15/04/93. Les lots utilisés sont les mêmes que pour le dosage de l'azote ; on peut retenir le lot analysé les 13 et 15/04/93 comme étant différent des autres, or ce lot a été analysé plusieurs fois à cette période ; il s'agit donc plutôt d'une erreur

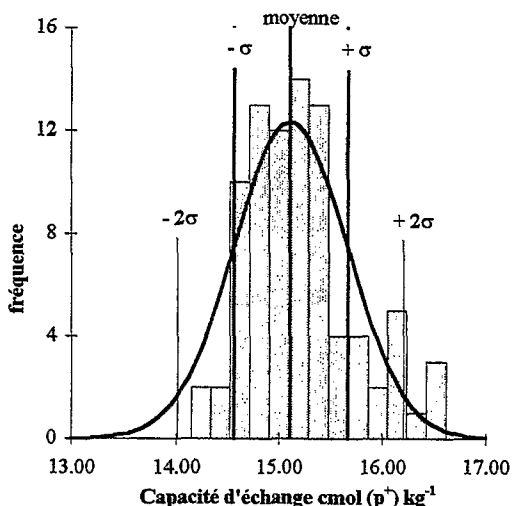
d'analyse ou de la fin du lot, dans ces conditions la prise d'échantillon ne peut plus être représentative (il est toujours très difficile de faire comprendre qu'il ne faut jamais aller jusqu'à épuisement de l'échantillon).

Capacité cationique d'échange

La capacité d'échange est déterminée selon la méthode de Tucker modifiée. Les bases échangeables sont d'abord extraites après saturation par une solution molaire de chlorure d'ammonium en milieu éthanol à 60 % à pH 7,0. L'ammonium et le chlorure (résiduel) sont ensuite déplacés par une solution mixte de nitrate de calcium (0,25 M) et de potassium (1,5 M). L'ammonium est dosé par acidimétrie en présence de formaldéhyde et le chlorure est dosé par potentiométrie.

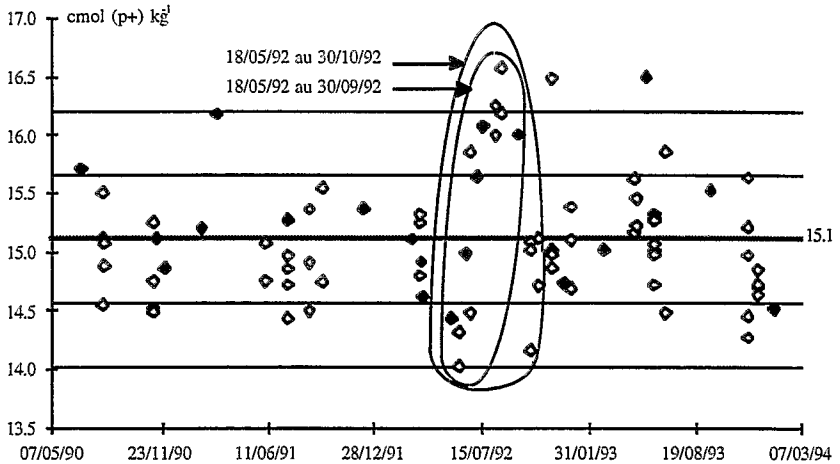
Nombre de dosages	85
Moyenne	15,113
Médiane	15,024
Ecart type	0,55
Valeur estimée sur la moyenne	$15,1 \pm 0,1 \text{ cmol (p}^+) \text{ kg}^{-1}$
Précision de la mesure	$15 \text{ cmol (p}^+) \text{ kg}^{-1}$
Intervalle de confiance à 95 %	$\pm 1 \text{ cmol (p}^+) \text{ kg}^{-1}$
Coefficient de variation pour l'ensemble de la population	$\pm 3,6 \%$
Coefficient de variation pour l'ensemble des groupes	$\pm 2,9 \%$

Figure 15 : Histogramme de distribution



La distribution apparaît normale mais elle est légèrement décalée par rapport à la moyenne.

Figure 16 : Répartition des mesures de CEC



La figure 16 fait ressortir, dans la période du 18/05/92 au 30/09/92, un groupe de valeurs dispersées ; 16 % seulement de ces valeurs sont comprises dans les limites $\bar{x} \pm \sigma$. Pour la période antérieure au 18/05/92 et celle postérieure au 30/09/92 les pourcentages sont respectivement 78,8 et 79,5 ; ils sont bien supérieurs au 68 % définis par la loi de Gauss. L'incidence des mesures effectuées dans l'intervalle de temps considéré n'est pas négligeable et peut être appréciée par la comparaison de l'écart type de l'ensemble de la population (0,55) avec celui de cette même population diminuée des mesures obtenues entre mai et octobre 1992 (0,45).

Compte tenu de la difficulté de la méthode, le coefficient de variation de 3,6 peut être considéré satisfaisant. Il est évident que les écarts mentionnés précédemment doivent être évités ; nous nous devons de produire les résultats les plus justes et les plus précis.

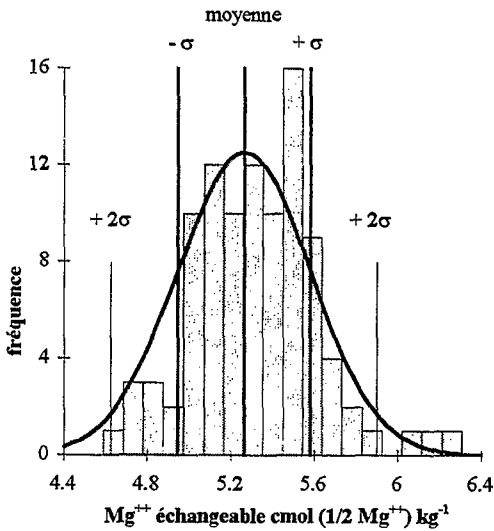
Cette détermination de la capacité d'échange ne fait pas apparaître une possible hétérogénéité des échantillons témoins.

Magnésium échangeable

Le magnésium est dosé par absorption atomique, directement dans l'extrait de bases échangeables.

Nombre de dosages	98
Moyenne	5,264
Médiane	5,270
Ecart type	0,32
Valeur estimée sur la moyenne	$5,26 \pm 0,04 \text{ cmol (p}^+) \text{ kg}^{-1}$
Précision de la mesure	$5,3 \text{ cmol (p}^+) \text{ kg}^{-1}$
Intervalle de confiance à 95 %	$\pm 0,4 \text{ cmol (p}^+) \text{ kg}^{-1}$
Coefficient de variation pour l'ensemble de la population	$\pm 6,1 \%$
Coefficient de variation pour l'ensemble des groupes	$\pm 4,1 \%$

Figure 17 : Histogramme de distribution



D'après l'histogramme, la distribution semble normale bien que l'on observe un pic au voisinage de $\bar{x} + \sigma$.

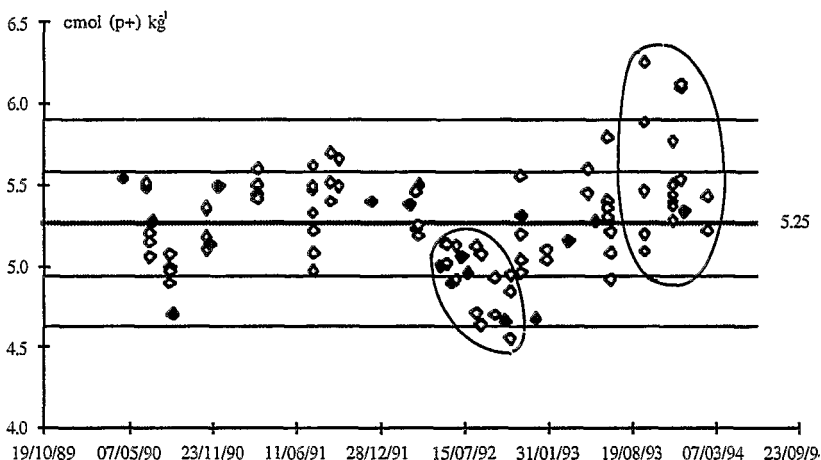
Sur la figure 18 on observe une zone comprise entre le 18/05/92 et le 30/10/92 dans laquelle toutes les valeurs (19) sont inférieures à la moyenne ; le tableau ci-dessous nous donne la répartition des mesures :

$\bar{x} - \sigma <$	10	$< \bar{x}$
$\bar{x} - 2\sigma <$	8	$< \bar{x} - \sigma$
	1	$< \bar{x} - 2\sigma$

Il existe, à partir du 13/09/93, un autre groupe de 17 mesures ayant cette fois 14 valeurs supérieures à la moyenne (82,4 %) et 3 seulement sont inférieures à \bar{x} ; cependant 70 % des résultats sont compris entre $\bar{x} \pm \sigma$. La répartition des mesures est donnée ci-dessous :

$\bar{x} + 2\sigma <$	3	
$\bar{x} + \sigma <$	2	$< \bar{x} + 2\sigma$
$\bar{x} <$	9	$< \bar{x} + \sigma$
$\bar{x} - \sigma <$	3	$< \bar{x}$

Figure 18 : Répartition des mesures de magnésium échangeable



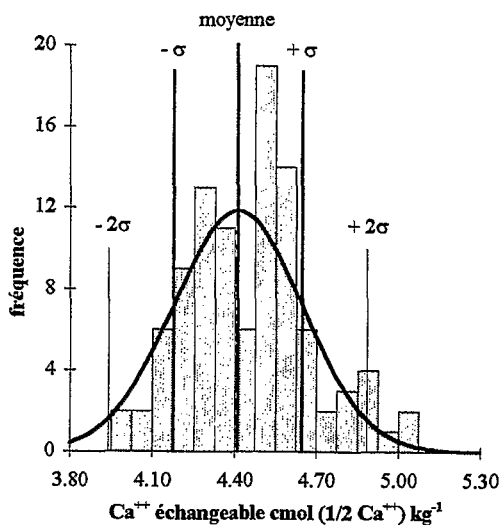
Calcium échangeable

Le calcium est dosé par absorption atomique, directement dans l'extrait de bases échangeables.

Nombre de dosages	100
Moyenne	4,413
Médiane	4,443
Ecart type	0,24
Valeur estimée sur la moyenne	$4,41 \pm 0,04 \text{ cmol (p}^+) \text{ kg}^{-1}$
Précision de la mesure	$4,4 \text{ cmol (p}^+) \text{ kg}^{-1}$
Intervalle de confiance à 95 %	$\pm 0,4 \text{ cmol (p}^+) \text{ kg}^{-1}$
Coefficient de variation pour l'ensemble de la population	$\pm 5,3 \%$
Coefficient de variation pour l'ensemble des groupes	$\pm 4,7 \%$

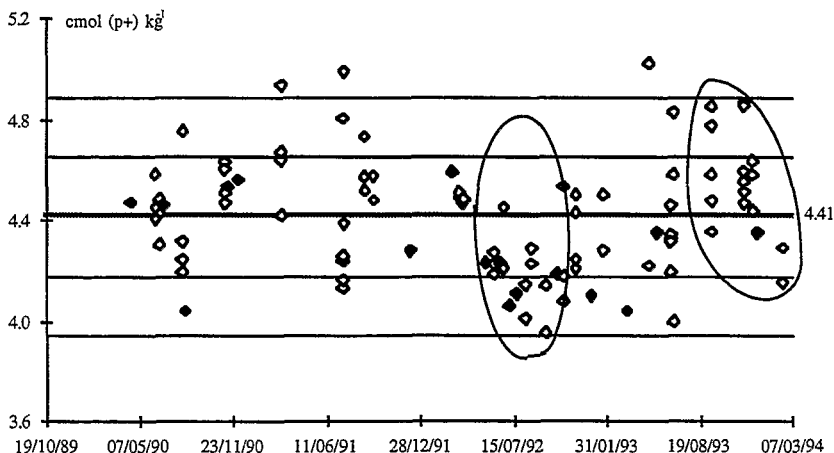
L'histogramme nous montre une distribution bimodale.

Figure 19 : Histogramme de distribution



La répartition des mesures est plus dispersée que dans le dosage du magnésium échangeable mais présente des similitudes. Nous retrouvons dans la figure 20 les deux groupes observés pour le magnésium, la première période du 18/05/92 au 30/10/92 et la seconde après le 13/09/93.

Figure 20 : Répartition des mesures de calcium échangeable



Dans le premier groupe la répartition des 19 mesures est la suivante :

$\bar{x} <$	2	$< \bar{x} + \sigma$
$\bar{x} - \sigma <$	10	$< \bar{x}$
$\bar{x} - 2\sigma <$	7	$< \bar{x} - \sigma$

89 % des mesures sont inférieures à la moyenne et 63 % des mesures sont comprises entre $\bar{x} \pm \sigma$.

Dans le second groupe (17 valeurs) 76,5 % des mesures sont supérieures à la moyenne. Toutes les mesures sont comprises entre $\bar{x} \pm 2\sigma$ et 70,6 % sont comprises entre $\bar{x} \pm \sigma$. Le tableau ci-dessous nous donne en pour-cent la répartition des mesures :

$\bar{x} + \sigma <$	4	$< \bar{x} + 2\sigma$
$\bar{x} <$	9	$< \bar{x} + \sigma$
$\bar{x} - \sigma <$	3	$< \bar{x}$
$\bar{x} - 2\sigma <$	1	$< \bar{x} - \sigma$

Discussion

L'analyse des résultats d'azote et de carbone ne nous a pas apporté d'éléments de réponse quant à l'hétérogénéité de l'échantillon témoin de sol. Les écarts de distribution observés sont vraisemblablement liés aux changements d'appareillages, aux modifications de détection du point de fin de titrage. L'« effet manipulateur », mis en évidence pour le dosage du carbone, ne peut être retenu puisque chaque technicien dosait l'azote et le carbone sur les échantillons qui lui étaient confiés. L'« effet manipulateur » a été supprimé par l'utilisation du titrimètre automatique (détection automatique du point de fin de titrage).

Les graphiques de répartition des mesures du magnésium et du calcium sont comparables. La distribution est plus éparse pour la capacité d'échange, notamment dans l'intervalle de temps du 18/05 au 30/09/92. Pendant cette même période, les valeurs du magnésium et du calcium se situent en dessous de la valeur moyenne. A partir du 13 octobre 1993, on observe de façon concomitante pour le calcium et le magnésium un accroissement du nombre des mesures supérieures à la moyenne, respectivement 82 et 76 %, alors que les valeurs de capacité d'échange cationique (CEC) sont plutôt inférieures à la moyenne (72 %). Il y a là une contradiction. Si dans le cas de la détermination de la CEC, compte tenu du coefficient de variation satisfaisant obtenu pour ce type d'analyse, je considère les résultats homogènes, j'attribue les écarts observés dans la détermination du magnésium et du calcium échangeable soit à des erreurs d'étalonnage lors des dosages spectrométriques soit à des erreurs de manipulation. Je renforce cette hypothèse car le pH et la CEC ne varient pas, comment expliquer les variations du taux de saturation du complexe échangeable.

Nous avons regroupé dans le tableau 2 l'évolution des résultats.

Tableau 2 : Valeurs moyennes et coefficients de variation

élément	du 20/11/90 au 25/04/94		du 01/02/90 au 01/07/91		
	teneur g kg ⁻¹	coefficient de variation		teneur g kg ⁻¹	coefficient de variation
		ensemble des mesures	ensemble des groupes	ensemble des mesures (< 30)	
N	1,93	2,3	1,7	1,90	1,3
C	19,5	2,5	1,6	19,7	1,6
	cmol (p ⁺) kg ⁻¹			cmol (p ⁺) kg ⁻¹	
CEC	15,1	3,6	2,9	15,3	5,2
Mg	5,3	6,1	4,1	5,2	4,3
Ca	4,4	5,3	4,7	4,5	5,1

La variation des teneurs est faible et est contenue dans les limites du dosage de chaque élément. Par contre, les coefficients de variation ont sensiblement augmenté sauf pour la détermination de la capacité d'échange cationique. La connaissance des événements qui ont jalonné cette longue période d'analyse a permis de repérer rapidement les causes d'erreur et de les circonscrire.

3. Conclusion

L'idée de vouloir démontrer l'hétérogénéité des différents lots d'un échantillon témoin à partir de résultats d'analyse ne permet pas d'atteindre le but recherché. Cette démarche n'est possible (si elle est possible) que par l'analyse de plusieurs lots, plusieurs fois, le même jour par le plus grand nombre possible de laboratoires utilisant la même méthode. A la fin de l'exercice que l'on espère avoir été satisfaisant, l'échantillon est épuisé. La seule assurance pour obtenir des lots homogènes réside dans la rigueur apportée à leur préparation.

Je me suis éloigné involontairement du thème de l'échantillonnage, mais une des finalités de l'échantillonnage n'est-elle pas l'homogénéité du sous-échantillon et sa représentativité.

A la suite de cet exposé, il me semble qu'il devient urgent de formaliser davantage toutes les procédures de laboratoire depuis la réception de l'échantillon jusqu'à la remise du résultat afin d'en assurer sa qualité (justesse et précision). Les protocoles d'analyse doivent être décrits avec précision et rigoureusement suivis, toute modification doit être justifiée et figurer sur la fiche

d'analyse des échantillons. Des échantillons de référence doivent être régulièrement analysés afin de valider les méthodes. Les contrôles systématiques doivent être réalisés de façon judicieuse afin de mettre en évidence les insuffisances d'une méthode, les déficiences d'un équipement ou toute autre difficulté et de prendre les décisions visant à remédier à ces défauts. C'est une première approche des Bonnes Pratiques de Laboratoire et de l'Assurance Qualité vers lesquelles il faut tendre.