Introduction

cas d'une droite d'étalonnage

Soit x la concentration et y le résultat de la mesure physique. Dans le cas d'une courbe d'étalonnage linéaire la relation est donnée par :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \epsilon$$
$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \epsilon_i$$

Une fois la machine étalonnée on ne cherche pas à évaluer la concentration en fonction de la mesure physique, mais l'inverse :

$$\hat{x} = \frac{y - \hat{\beta}_0}{\hat{\beta}_1}$$

Cette équation pose quelques problèmes. Elle défini un estimateur de x qui est biaisé, dont la loi n'est pas une loi bien connue et dont la variance est par conséquent difficile à estimer. Pour pallier à ces difficultés nous allons faire les l'hypothèse que l'estimation de β_0 et β_1 sont très proche de leurs valeurs réelles. Cette hypothèse pourra être contrôler à posteriori. Ainsi, on peut approcher $\hat{x}$ par un développement limité d'ordre 1 :

$$\hat{x} \approx \frac{y - \beta_0}{\beta_1} - \frac{1}{\beta_1}(\hat{\beta}_0 - \beta_0) - \frac{y - \beta_0}{\beta_1^2}(\hat{\beta}_1 - \beta_1)$$

En remplaçant par y par $\beta_0 + \beta_1 x + \epsilon$ on obtient :

$$\hat{x} \approx x - \frac{\epsilon}{\beta_1} - \frac{1}{\beta_1}(\hat{\beta}_0 - \beta_0) - \frac{x}{\beta_1}(\hat{\beta}_1 - \beta_1) - \frac{\epsilon}{\beta_1}(\hat{\beta}_1 - \beta_1)$$

Enfin en négligeant le terme d'erreur d'ordre 2 $\frac{\epsilon}{\beta_1}(\hat{\beta}_1 - \beta_1)$ on obtient :

$$\hat{x} \approx x - \frac{1}{\beta_1}(\hat{\beta}_0 - \beta_0) - \frac{x}{\beta_1}(\hat{\beta}_1 - \beta_1) - \frac{\epsilon}{\beta_1}$$

Ainsi, $\hat{x}$ est un estimateur approximativement sans biais, approximativement gaussien dont une la variance est approximativement :

$$var(\hat{x}) \approx \frac{1}{\beta_1^2}(var(\hat{\beta}_0) + x^2 * var(\hat{\beta}_1) + 2x * cov(\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1) + var(\epsilon))$$

En notant $D = n\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2$ et σ_y^2 la variance de y on obtient :

$$var(\hat{x}) \approx \frac{\sigma_y^2}{\beta_1^2}\left(\frac{1}{D}\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 + x^2 n - 2x\sum_{i=1}^n x_i\right) + 1\right)$$

$$var(\hat{x}) \approx \frac{\sigma_y^2}{\beta_1^2}\left(1 + \frac{1}{nD}\left(n\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2 + x^2 n^2 - 2xn\sum_{i=1}^n x_i\right)\right)$$

$$var(\hat{x}) \approx \frac{\sigma_y^2}{\beta_1^2}\left(1 + \frac{1}{n} + \frac{(nx - \sum_{i=1}^n x_i)^2}{nD}\right)$$

Dans le cas d'une mesure répété k fois, si l'on utilise la moyenne des k résultats obtenus comme estimation de x seule par de variance due à l'incertitude sur y est modifié. En notant η_i i variant de 1 à k les termes d'erreur, il suffit de remplacer dans les équation précédentes $var(\epsilon)$ par $\frac{1}{k}var(\sum_{i=1}^k \eta_i) = \frac{\sigma_y^2}{k}$ et l'on obtient :

$$var(\hat{x}) \approx \frac{\sigma_y^2}{\beta_1^2}\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(nx - \sum_{i=1}^n x_i)^2}{nD}\right)$$

limite de blanc

Deux cas peuvent être distingués pour calculer la limite de blanc. On peut soit utiliser les données qui on permis de construire la courbe d'étalonnage, soit utiliser des mesures de blancs dédiés à l'estimation de la limite de blanc.

Utilisation de mesures dédiés

Sous l'hypothèse que les mesures de blanc sont des réalisation d'une variable aléatoire gaussienne de moyenne y_0 et d'écart type σ_y, soient $\hat{y_0} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i$ et $\hat{\sigma_y} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(yi - \hat{y_0}}{n-1}$ leurs estimateurs respectifs, $\frac{\hat{y_0}-y_0}{\hat{\sigma_y}}$ suit une loi de Student à n-1 degrés de liberté. On peut donc estimer que $\alpha\%$ des mesures de blancs seront inférieur à $t_{n-1}(\alpha)\hat{\sigma_y}$. Ainsi la limite de blanc au niveau de confiance α sera donnée par :

$$LOB = \frac{t_{n-1}(\alpha)\hat{\sigma_y} - \hat{\beta}_0}{\hat{\beta}_1}$$

Utilisation des données d'étalonnage

Lorsqu'on de dispose pas de mesures dédiées à l'estimation de la limite de blanc, elle peut être estimée à partir des données utilisés pour construire la courbe d'étalonnage. Nous avons donner un estimateur d'une concentration x approximativement sans biais et gaussien de variance :

$$\sigma_x^2 \approx \frac{\sigma_y^2}{\beta_1^2}\left(1 + \frac{1}{n} + \frac{(nx - \sum_{i=1}^{n} x_i)^2}{nD}\right)$$

On peut estimer cette variance en remplaçant dans cette équation σ_y ET β_1 par leurs estimations. En négligeant la variabilité de $\hat{\beta}_1$, $\frac{x-\hat{x}}{\hat{\sigma_x}}$ suit une loi de Student à n-1 de degrés de liberté. (j'ai fait cette hypothèse pour retrouver le résultat de la doc mais à vérifier que je ne fais pas n'importe quoi). Ainsi la limite de blanc pour un niveau de confiance α peut être estimée par :

$$LOB = t_{n-1}(\alpha)\frac{\hat{\sigma_y}}{\hat{\beta}_1}\sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(\sum_{i=1}^{n} x_i)^2}{nD}}$$

limite de détection

En utilisant à nouveau le fait que $\frac{x-\hat{x}}{\hat{\sigma_x}}$ suit une loi de Student à n-1 de degrés de liberté la limite de détection au niveau de confiance α la limite de détection sera solution de l'équation en x :

$$LOB = x - t_{n-1}(1-\alpha)\frac{\hat{\sigma_y}}{\hat{\beta}_1}\sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x\sum_{i=1}^{n} x_i)^2}{nD}}$$

et donc solution de l'équation polynomiale de degré 2 en x :

$$(LOB - x)^2 - t_{n-1}^2(1-\alpha)\frac{\hat{\sigma_y}^2}{\hat{\beta}_1^2}\left(1 + \frac{1}{n} + \frac{(nx - \sum_{i=1}^{n} x_i)^2}{nD}\right) = 0$$

On conservera la plus petite solution supérieure à LOB. A voir si l'on peut montrer qu'on à une solution supérieur à LOB et une inférieur.

Dans l'article une formule est proposée en supposant σ_x^2 constant. Voir si cette hypothèse est réaliste pour les données qui nous sont fournies.

Limites de quantification

Pour une précision absolue

Soit p la précision souhaitée et α le niveau de confiance auquel au souhaite que cette précision soit atteinte. Cette précision sera atteinte si la demi longueur de l'intervalle de confiance associé à x est inférieure ou égale à p :

$$t_{n-1}(1-\frac{\alpha}{2})\frac{\hat{\sigma_y}}{\hat{\beta_1}}\sqrt{1+\frac{1}{n}+\frac{(x\sum_{i=1}^{n}x_i)^2}{nD}} \leq p$$

Les limites de quantifications seront les solutions de l'équation polynomiale du second degré :

$$t_{n-1}^2(1-\frac{\alpha}{2})\frac{\hat{\sigma_y}^2}{\hat{\beta_1}^2}\left(1+\frac{1}{n}+\frac{(nx-\sum_{i=1}^{n}x_i)^2}{nD}\right) = p^2$$

Pour une précision relative

Pour estimer la précision relative associé à une mesure, l'usage est d'utiliser le coefficient de variation. Ainsi un précision relative r sera obtenue lorsque :

$$cv(x) = \frac{\sigma_x}{x} \leq r$$

Les limites de quantifications seront les solutions de l'équation polynomiale du second degré :

$$\frac{\hat{\sigma_y}^2}{\hat{\beta_1}^2}\left(1+\frac{1}{n}+\frac{(nx-\sum_{i=1}^{n}x_i)^2}{nD}\right) = r^2x^2$$

Si l'on souhaite associé un niveau de confiance α aux limites de quantification relative on chercher les solution de l'équation :

$$t_{n-1}^2(1-\frac{\alpha}{2})\frac{\hat{\sigma_y}^2}{\hat{\beta_1}^2}\left(1+\frac{1}{n}+\frac{(nx-\sum_{i=1}^{n}x_i)^2}{nD}\right) = r^2x^2$$

Conclusion