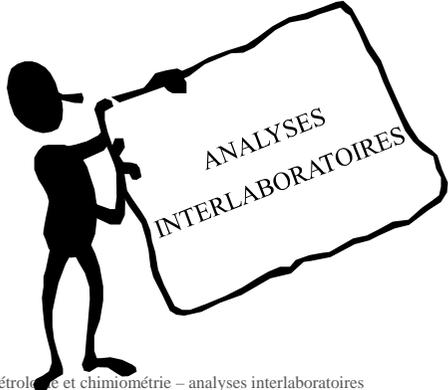




Métrologie Chimimétrie



MIS2 SM-APC Métrologie et chimimétrie – analyses interlaboratoires 1

I) Objectifs des analyses interlaboratoires

Comparaisons interlaboratoires (intercomparaisons): organisation, exécution, évaluation d'essais et de mesurages sur des échantillons identiques ou semblables par au moins deux laboratoires différents dans des conditions prédéterminées.

- ↳ Evaluer la performance d'une méthode (avant normalisation par exemple)
- ↳ Evaluer l'aptitude des laboratoires
- ↳ Attribuer une valeur à un matériau de référence

MIS2 SM-APC Métrologie et chimimétrie – analyses interlaboratoires 2

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-1) La Normalisation / Les Normes : Quelques définitions

"La normalisation a pour objet de fournir des documents de référence comportant des solutions à des problèmes techniques et commerciaux concernant les produits, biens et services qui se posent de façon répétée dans des relations entre partenaires économiques, scientifiques, techniques et sociaux" (extrait du Décret n°84-74 du 26 janvier 1984).

La normalisation est l'«*Activité propre à établir, face à des problèmes réels ou potentiels, des dispositions destinées à un usage commun et répété, visant à l'obtention du degré optimal d'ordre dans un contexte donné*» (NF EN 45020:1998)

MIS2 SM-APC Métrologie et chimimétrie – analyses interlaboratoires 3

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-1) La Normalisation / Les Normes : Quelques définitions (suite)

La norme est " un document, établi par consensus et approuvé par un organisme reconnu, qui fournit, pour des usages communs et répétés, des règles, les lignes directives ou des caractéristiques, pour des activités ou leurs résultats, garantissant un niveau d'ordre optimal dans un contexte donné " (NF EN 45020).

Le consensus est défini comme un "accord général caractérisé par l'absence d'opposition ferme à l'encontre de l'essentiel du sujet émanant d'une partie importante des intérêts en jeu et par un processus de recherche de prise en considération des vues de toutes les parties concernées et de rapprochement des positions divergentes éventuelles."

Note : "*Le consensus n'implique pas nécessairement l'unanimité.*"

MIS2 SM-APC Métrologie et chimimétrie – analyses interlaboratoires 4

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-1) La Normalisation / Les Normes : Quelques définitions (suite)

Application volontaire le plus souvent
Règles communes
Référentiel unanimement reconnu

Normes fondamentales
Normes d'essai et d'analyse
Normes de produit ou de service
Normes d'organisation

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-2) Les acteurs de la Normalisation

	Française	Européenne	Internationale
Organisme	AFNOR	CEN	ISO
Statut définitif	NF	EN	ISO
Statut provisoire	XP (depuis 95) ou rien	ENV	

Intégration des normes européennes obligatoire dans la collection nationale

La «naturalisation» des normes européennes ou internationales

Norme internationale	↔	Norme européenne	↔	Norme française
ISO 9001:2000	↔	EN ISO 9001:2000	↔	NF EN ISO 9001

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3) L'élaboration d'une norme

II-3-1) Déroulement général de la normalisation

Les comités techniques

CEN/TC 194	Ustensiles en contact avec les aliments
CEN/TC 275	Analyses alimentaires - Méthodes horizontales
CEN/TC 302	Lait et Produits laitiers - Méthodes d'échantillonnage et d'analyse
CEN/TC 307	Matières grasses et huiles d'origine animale, végétale et oléagineuse ainsi que leur produits dérivés - Méthodes d'échantillonnage et d'analyse
CEN/TC 327	Aliments pour animaux - Méthodes d'échantillonnage et d'analyse
CEN/TC 338	Céréales and produits dérivés

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3) L'élaboration d'une norme (suite)

II-3-1) Déroulement général de la normalisation (suite)

Les groupes de travail

CEN/TC 275 Analyse des Aliments – Méthodes horizontales	
CEN/TC 275/WG 1	Sulfites
CEN/TC 275/WG 2	Edulcorants intenses
CEN/TC 275/WG 3	Pesticides et PCBs dans les aliments gras
CEN/TC 275/WG 4	Pesticides dans les aliments non gras
CEN/TC 275/WG 5	Biotoxines
CEN/TC 275/WG 6	Contaminants microbiens
CEN/TC 275/WG 7	Nitrate/nitrite
CEN/TC 275/WG 8	Aliments irradiés
CEN/TC 275/WG 9	Vitamines
CEN/TC 275/WG 10	Éléments traces-Métaux lourds
CEN/TC 275/WG 11	OGM

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3) L'élaboration d'une norme (suite)

II-3-1) Déroulement général de la normalisation (suite)

Identification des besoins
Recherche des moyens disponibles, proposition d'une méthode
Rédaction du projet de norme
Analyse interlaboratoire
Enquête probatoire
Vote

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2) Analyse interlaboratoire

II-3-2-1) La norme NF ISO 5725

Exactitude (accuracy) (justesse (trueness) et fidélité (precision)) des résultats et méthodes de mesure.

- Aptitude à donner un résultat juste
- Aptitude à répéter un résultat donné

même chose mesurée de la même façon avec un processus de mesure maîtrisé

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-1) La norme NF ISO 5725 (suite)

Exactitude (accuracy) (justesse (trueness) et fidélité (precision)) des résultats et méthodes de mesure.

Partie I Principes généraux et définitions
Partie II Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée
Partie III Mesures intermédiaires de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée
Partie IV Méthodes de base pour la détermination de la justesse d'une méthode de mesure normalisée
Partie V Méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée
Partie VI Utilisation dans la pratique des valeurs d'exactitude

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2) La norme NF ISO 5725 - Partie II

II-3-2-2-1) Généralités

Partie II Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée

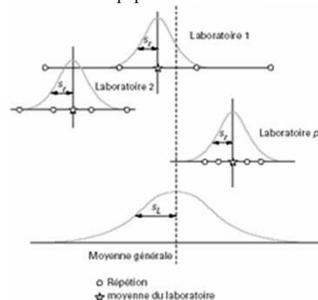
Au moins 8 laboratoires
1 ou plusieurs échantillons
Deux à quatre répétitions

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-1) Généralités (suite)

conditions de répétabilité : « les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essai identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps »

conditions de reproductibilité : « les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents »



M1S2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – analyses interlaboratoires

13

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-1) Généralités (suite)

Déroulement de l'analyse interlaboratoire :

- ∞ Choix des laboratoires participants
- ∞ Choix des échantillons
- ∞ Envoi des échantillons
- ∞ Analyse des échantillons
- ∞ Envoi des résultats

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – analyses interlaboratoires

14

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-2) Regroupement des résultats

p laboratoires i (i=1 à p p≥8)

q échantillons j (j= 1 à q =niveau)

n répétitions k (k= 1 à n)

pqn résultats

cellule = réunion des diverses répétitions d'un labo pour un niveau donné

n_{ij} = nombre de résultats d'essai dans une cellule pour le laboratoire i au niveau j

y_{ijk} = un de ces résultats d'essai

p_j = nombre de laboratoires rapportant au moins un résultat d'essai pour le niveau j (après élimination de tout résultat d'essai considéré comme valeur aberrante ou erronée)

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – analyses interlaboratoires

15

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

Formulaire A : recueil des données d'origine							
Niveau (aliment par exemple)							
Laboratoire	1	2		j		q-1	q
1							
2							
..							
i				y_{ijk}			
..							
p-1							
p							

Formulaire B : recueil des moyennes							
Niveau (aliment par exemple)							
Laboratoire	1	2		j		q-1	q
1							
2							
i				\bar{y}_i			
..							
p-1							
p							

$$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}$$

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – analyses interlaboratoires

16

Table 1. Collaborative results (in triplicate) on LC- determination of vitamin B6 ($\mu\text{g g}^{-1}$ of pyridoxol) in various foodstuffs

Laboratory	Baby food	Biscuit	Cereal B	Yeast	Tube-feeding solution	Chocolate powder	Cereal A	Powdered milk
1	0.6	1.0	2.5	3.7	5.7	7.7	14.7	24.6
	0.6	1.3	2.4	4.1	5.9	8.2	14.0	24.6
	0.6	1.1	2.3	4.0	6.0	8.0	14.3	24.6
2	0.3	0.2 ^a	1.6	8.1	5.8	5.9	15.5	35.9
	0.3	0.0 ^a	1.3	8.6	6.1	6.5	15.7	34.5
	0.3	0.2 ^a	1.3	8.0	5.7	5.8	16.0	33.7
3	0.5	1.7	3.1	4.4	5.8	6.4	13.2	21.4 ^b
	0.4	2.3	2.4	4.8	5.7	6.5	13.6	27.9 ^b
	0.4	1.9	2.4	5.1	6.1	6.6	13.9	29.3 ^b
4	0.7	2.1	3.6	4.7	5.6	7.7	18.6	37.4
	0.7	1.9	3.3	4.6	5.4	7.1	16.9	35.5
	0.8	2.0	3.3	4.6	5.5	7.5	18.2	39.2
5	0.8	2.4	1.9	6.1	6.1	6.5	14.3	32.4
	0.6	1.9	2.2	4.8	5.9	6.9	15.3	33.5
	0.5	1.9	2.2	4.9	6.2	7.0	15.2	32.0
6	0.7	0.8	1.5	6.6	5.9	10.8 ^a	16.2	35.2
	0.7	0.9	1.4	6.7	5.5	11.0 ^a	15.7	35.0
	—	—	—	7.0	—	11.8 ^a	16.0	35.7
7	0.7	1.0	3.1	6.9	6.3	6.3	19.7	35.6
	0.5	0.9	3.1	7.1	5.3	6.5	16.1	37.1
	0.7	0.9	—	6.7	4.9	6.4	16.1	37.3
8	0.8	1.1	1.8	4.3	4.9	5.0	14.0	23.0
	0.7	1.2	1.6	4.2	5.6	5.5	16.0	27.0
	0.7	1.1	1.5	4.4	5.1	5.2	15.0	28.0
9	1.0 ^b	2.0	2.3	5.8	6.7	7.4	15.2	36.7
	2.0 ^b	1.8	2.4	4.9	6.6	7.2	15.9	38.5
	1.8 ^b	1.8	2.9	4.7	6.6	7.5	16.3	38.2
10	0.5	1.2	1.5	5.4	4.5 ^b	5.7	13.9	33.3
	0.5	1.2	1.6	4.7	5.2 ^b	5.8	13.8	32.5
	0.5	1.0	1.5	6.4	3.2 ^b	6.7	15.8	34.5
11	0.5	0.9	2.2	4.4	4.6	7.1	13.9	30.9
	0.5	0.9	2.4	4.4	4.8	7.3	13.4	30.3
	0.5	0.9	2.3	4.6	4.4	7.3	13.0	31.1
12	0.4	5.1 ^{a,b}	5.3 ^a	3.9	4.3	6.9	12.6	28.7
	0.8	4.8 ^{a,b}	4.9 ^a	3.7	4.4	6.7	12.4	29.3
	0.4	6.1 ^{a,b}	5.1 ^a	3.9	4.4	6.5	11.7	29.3

M1S2 SM-APC Métrologie et chimométrie – analyses interlaboratoires 17

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-2) Regroupement des résultats (suite)

Formulaire C : recueil des mesures de dispersion intracellule

Laboratoire	Niveau (aliment par exemple)							
	1	2			j		q-1	q
1								
2								
i					S _{ij}			
p-1								
p								

$$s_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij} - 1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}$$

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-3) Élimination des valeurs aberrantes

➤ Recherche des laboratoires dont les résultats présentent une variance élevée

➤ Test de Cochran

➤ Recherche des laboratoires dont les résultats présentent une moyenne aberrante

➤ Test de Grubbs

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-3) Élimination des valeurs aberrantes (suite)

Test de Cochran $C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$

Analyse de variance: un facteur											
S.I. RAPPORT DÉTAILLÉ											
	Groupes			libre d'échantil	Somme	Moyenne	Variance				
1	7.7	8.2		1	3	23.9	7.9666667	0.0633333			
2	5.9	6.5		1	3	18.2	6.0666667	0.1433333			
3	6.4	6.5	6.6	7.5	3	22.3	7.4333333	0.0833333			
4	7.7	7.1	7.5		3	22.3	7.4333333	0.0833333			
5	6.5	6.9	7	2	3	18.2	6.0666667	0.1433333			
6	10.8	11.6	11.8		3	34.2	11.4	0.28			
7	6.3	6.5	6.4	4	3	22.3	7.4333333	0.0833333			
8	5	5.5	5.2	5	3	20.4	6.8	0.07			
9	7.4	7.2	7.5	6	3	22.1	7.3666667	0.0233333			
10	5.7	5.8	6.7	7	3	19.2	6.4	0.01			
11	7.1	7.3	7.3	8	3	21.7	7.2333333	0.0133333			
12	6.9	6.7	6.5	9	3	20.1	6.7	0.04	C(0.05,3,12)		
				10	3	18.2	6.0666667	0.3033333			
				11	3	21.7	7.2333333	0.0133333			
				12	3	20.1	6.7	0.04			
							Σs^2	1.1133333	$\sigma^2_{\max} / \Sigma s^2$	0.2724509	0.392
ANALYSE DE VARIANCE											
Source des variations des catégories de liberté des cal											
Entre Groupe: 78.4830556 11 7.13482323 76.9022963 5.913E-16 2.21630805											
A l'intérieur d 2.2266667 24 0.0927778											
Total 80.7097222 35											

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-3) Élimination des valeurs aberrantes (suite)

Test de Cochran (suite)

Si C calculé $\leq C_{(n,p,0.05)}$ ➤ pas de laboratoire aberrant

Si C calculé $> C_{(n,p,0.05)}$

et $\leq C_{(n,p,0.01)}$ ➤ laboratoire isolé *

Si C calculé $> C_{(n,p,0.01)}$ ➤ laboratoire aberrant **

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-3) Élimination des valeurs aberrantes (suite)

Test de Grubbs

- ① travail sur les moyennes x
- ② tri des données
- ③ test de Grubbs simple

$$G_H = \frac{x_H - \bar{x}}{s} \quad x_H = \bar{y}_{ij} \text{ la plus élevée} \quad \bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i$$

$$G_L = \frac{\bar{x} - x_L}{s} \quad x_L = \bar{y}_{ij} \text{ la plus faible} \quad s = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2}$$

Si G_H ou G_L calculé $\leq G_{\text{simple}(p,0.05)}$ ➤ laboratoire correct

Si G_H ou G_L calculé $> G_{\text{simple}(p,0.05)}$

et $\leq G_{\text{simple}(p,0.01)}$ ➤ laboratoire isolé *

Si G_H ou G_L calculé $> G_{\text{simple}(p,0.01)}$ ➤ laboratoire aberrant **

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-3) Élimination des valeurs aberrantes (suite)

Test de Grubbs (suite)

④ test de Grubbs double

$$G_{Hh} = \frac{SCE_{p-1,p}}{SCE_0} = \frac{\sum_{i=1}^{p-2} (x_i - \bar{x}_{p-1,p})^2}{\sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{avec } \bar{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^{p-2} x_i$$

$$G_{Ll} = \frac{SCE_{1,2}}{SCE_0} = \frac{\sum_{i=3}^p (x_i - \bar{x}_{1,2})^2}{\sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{avec } \bar{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=3}^p x_i$$

Si G_{Hh} ou G_{Ll} calculé $\geq G_{\text{double}(p,0.05)}$ ➤ laboratoires corrects

Si G_{Hh} ou G_{Ll} calculé $< G_{\text{double}(p,0.05)}$

et $\geq G_{\text{double}(p,0.01)}$ ➤ laboratoires isolés *

Si G_{Hh} ou G_{Ll} calculé $< G_{\text{double}(p,0.01)}$ ➤ laboratoires aberrants **

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-3) Élimination des valeurs aberrantes (suite)

Test de Grubbs - exemple

test de Grubbs simple

tri résultats laboratoires	résultats			moyenne	
8	5	5,5	5,2 [*]	5,23	
2	5,9	6,5	5,8 [*]	6,07	
10	5,7	5,8	6,7 [*]	6,07	
7	6,3	6,5	6,4 [*]	6,40	
3	6,4	6,5	6,6 [*]	6,50	
12	6,9	6,7	6,5 [*]	6,70	
5	6,5	6,9	7 [*]	6,80	
11	7,1	7,3	7,3 [*]	7,23	
9	7,4	7,2	7,5 [*]	7,37	
4	7,7	7,1	7,5 [*]	7,43	
1	7,7	8,2	8 [*]	7,97	
6	10,8	11,6	11,8 [*]	11,40	
			\bar{x}	7,10	
			s	1,54	
			G simple théo		
			5%	1%	
G_H	1,209	2,412	2,636		
G_L	2,790	2,412	2,636		

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-3) Élimination des valeurs aberrantes (suite)

Test de Grubbs - exemple

test de Grubbs double

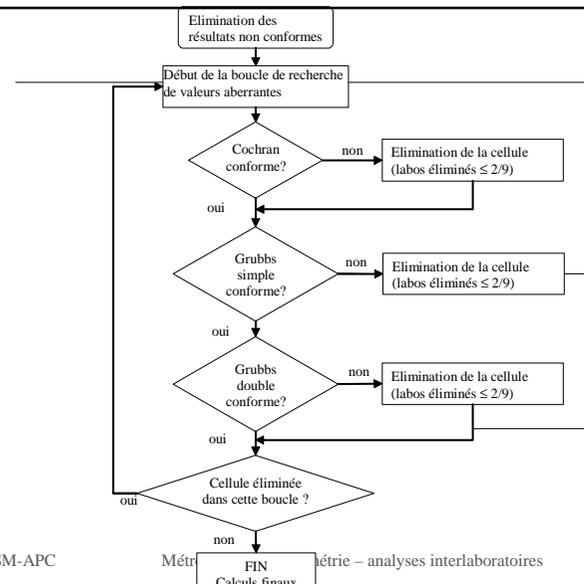
tri résultats grubbs double

laboratoires	tr	résultats	grubbs double	résultats	moyenne
8	5	5,5	5,2	5,23	5,23
2	5,9	6,5	5,8	6,07	6,07
10	5,7	5,8	6,7	6,07	6,07
7	6,3	6,5	6,4	6,40	6,40
3	6,4	6,5	6,6	6,50	6,50
12	6,9	6,7	6,5	6,70	6,70
5	6,5	6,9	7	6,80	6,80
11	7,1	7,3	7,3	7,23	7,23
9	7,4	7,2	7,5	7,37	7,37
4	7,7	7,1	7,5	7,43	7,43
1	7,7	8,2	8	7,97	7,97

SCE	5,96
SCE-Hh	3,41
SCE-Ll	2,89

G double théo

	5%	1%
G _{Hh}	0,571	0,2213
G _{Ll}	0,485	0,2213



II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-4) Calculs effectués

moenne générale : pour le niveau j, la moenne générale est

$$\bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} \times \bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}}$$

variance de répétabilité : pour le niveau j, la variance de répétabilité est

$$s_{ij}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)} = V_{\text{INTRA}}$$

formule simplifiée pour $n_{ij} = 2$ $s_{ij}^2 = \frac{1}{2p} \sum_{i=1}^p (y_{ij1} - y_{ij2})^2$

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-4) Calculs effectués (suite)

variance interlaboratoire : pour le niveau j, la variance interlaboratoire est

$$s_{Lj}^2 = \frac{s_{ij}^2 - s_{ij}^2}{n_j} = V_A \quad \text{avec} \quad n_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

et

$$s_{\theta j}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij})^2 - (\bar{y}_j)^2 \sum_{i=1}^p n_{ij} \right] = V_{\text{INTER}}$$

formule simplifiée pour $n_{ij} = 2$ $s_{\theta j}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 - \frac{s_{ij}^2}{2}$

variance de reproductibilité : pour le niveau j, la variance de reproductibilité est

$$s_{Rj}^2 = s_{ij}^2 + s_{Lj}^2$$

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-4) Calculs effectués (suite)

laboratoires	résultats					
1	7,7	8,2	8			
2	5,9	6,5	5,8			
3	6,4	6,5	6,6			
4	7,7	7,1	7,5			
5	6,5	6,9	7			
7	6,3	6,5	6,4	moyenne	6,71	
8	5	5,5	5,2	sr	0,28	CVr 4,1%
9	7,4	7,2	7,5	sR	0,80	CVR 12,0%
10	5,7	5,8	6,7			
11	7,1	7,3	7,3			
12	6,9	6,7	6,5			

Analyse de variance: un facteur

RAPPORT DÉTAILLÉ

Groupes	№ d'échant.	Somme	Moyenne	Variance
1	3	23,9	7,9666667	0,0633333
2	3	18,2	6,0666667	0,1433333
3	3	19,5	6,5	0,01
4	3	22,3	7,4333333	0,0933333
5	3	20,4	6,8	0,07
7	3	19,2	6,4	0,01
8	3	15,7	5,2333333	0,0633333
9	3	22,1	7,3666667	0,0233333
10	3	18,2	6,0666667	0,3033333
11	3	21,7	7,2333333	0,0133333
12	3	20,1	6,7	0,04

ANALYSE DE VARIANCE

Source des variations

Entre Groupes

A l'intérieur des groupes

Total

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimométrie – analyses interlaboratoires

29

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-4) Calculs effectués (suite)

Tableau récapitulatif des résultats

niveau	1	2	3	4	5
n					
n'					
N					
\bar{x}					
S _x					
RSD _x (CV _x)					
r					
S _R					
RSD _R (CV _R)					
R					

Table 2. Summary statistics* for collaborative data on LC determination of vitamin B6 (µg g⁻¹ of pyridoxol) in various foodstuffs

Material	Baby food	Biscuit	Cereal B	Yeast	Tube-feeding solution	Chocolate powder	Cereal A	Powdered milk
n	12	12	12	12	12	12	12	12
n'	11	10	11	12	11	11	12	11
N	32	29	31	36	33	33	35	33
\bar{X}	0.6	1.4	2.2	5.3	5.5	6.7	15.0	32.8
S _x	0.1	0.2	0.2	0.4	0.2	0.3	1.0	0.9
RSD _x	18	13	10	8	4	4	6	3
S _R	0.2	0.5	0.7	1.4	0.7	0.8	1.8	4.3
RSD _R	30	35	30	26	13	12	12	13

*Symbols used: n = number of participants; n' = number of participants retained; N = number of results; \bar{X} (µg g⁻¹ of pyridoxol) = material mean; for others symbols, see section on statistical methods.

M1S2

30

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-2-4) Calculs effectués (suite)

Relation entre le CV_R et la concentration en analyte : relation d'Horwitz

$$CV_{HOR} = 2^{\frac{1 - \log(\bar{x})}{2}}$$

$$CV_{lim} = 2^{\frac{2 - \log(\bar{x})}{2}}$$

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimométrie – analyses interlaboratoires

31

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-1) La Normalisation / Les Normes : Quelques définitions

II-2) Les acteurs de la Normalisation

II-3) L'élaboration d'une norme

II-3-1) Déroulement général de la normalisation

II-3-2) Analyse interlaboratoire

II-3-2-1) La norme NF ISO 5725

II-3-2-2) La norme NF ISO 5725 - Partie II

II-3-2-3) **La norme ISO 5725 – Partie IV**

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimométrie – analyses interlaboratoires

32

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-3) La norme ISO 5725 – Partie IV

Méthodes de base pour la détermination de la justesse d'une méthode de mesure normalisée.

"Justesse : étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne d'un grand nombre de résultats d'essai et la valeur de référence, vraie ou acceptée."

Valeur vraie connue

Détermination du biais:

- ☼ Biais de la méthode de mesure δ
- ☼ Biais du laboratoire Δ

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-3) La norme ISO 5725 – Partie IV (suite)

II-3-2-3-1) Détermination du biais d'une méthode de mesure normalisée par une expérience interlaboratoires.

Modèle statistique : $m = \mu + \delta$

m = moyenne générale de toutes les résultats d'essai obtenus par tous les laboratoires à un niveau donné

μ = valeur de référence acceptée de la propriété mesurée

δ = biais de la méthode de mesure

Objectif : Calculer δ et vérifier si statistiquement significatif

Mise en œuvre :

-expérience 5725-II avec échantillon de teneur connue

-élimination éventuelle des valeurs aberrantes

-Calcul de s_r et s_R

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-3) La norme ISO 5725 – Partie IV (suite)

II-3-2-3-1) Détermination du biais d'une méthode de mesure normalisée par une expérience interlaboratoires (suite).

Analyse statistique : $\hat{\delta} = \bar{y} - \mu$

$\hat{\delta}$ estimation du biais obtenue par le calcul

\bar{y} moyenne générale expérimentale de tous les résultats obtenus pour un niveau donné

μ valeur de référence acceptée de la propriété mesurée

Intervalle de confiance sur le biais : $\hat{\delta} - A \cdot s_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + A \cdot s_R$

$A = 1,96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}}$ et $\gamma = s_R/s_r$

p nombre de labo différents

n nombre de mesures faites par laboratoire

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-3) La norme ISO 5725 – Partie IV (suite)

II-3-2-3-2) Détermination du biais de laboratoire d'un laboratoire utilisant une méthode de mesure normalisée.

Modèle statistique : $m = \mu + \Delta$

m = moyenne du laboratoire

μ = valeur de référence acceptée de la propriété mesurée

Δ = biais du laboratoire

Objectif : Calculer Δ et vérifier si statistiquement significatif

Mise en œuvre :

-suivi strict de la méthode normalisée pour n analyses de l'échantillon

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-3) La norme ISO 5725 – Partie IV (suite)

II-3-2-3-2) Détermination du biais de laboratoire d'un laboratoire utilisant une méthode de mesure normalisée (suite).

Analyse statistique : $\hat{\Delta} = \bar{y} - \mu$

-comparaison s_r laboratoire à s_r de la méthode normalisée

-calcul de l'estimation du biais:

$\hat{\Delta}$ estimation du biais obtenue par le calcul

\bar{y} moyenne expérimentale du laboratoire sur les n mesures

μ valeur de référence acceptée de la propriété mesurée

Intervalle de confiance sur le biais:

$$\hat{\Delta} - 1,96 \cdot \frac{s_r}{\sqrt{n}} \leq \Delta \leq \hat{\Delta} + 1,96 \cdot \frac{s_r}{\sqrt{n}}$$

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-1) La Normalisation / Les Normes : Quelques définitions

II-2) Les acteurs de la Normalisation

II-3) L'élaboration d'une norme

II-3-1) Déroulement général de la normalisation

II-3-2) Analyse interlaboratoire

II-3-2-1) La norme NF ISO 5725

II-3-2-2) La norme NF ISO 5725 - Partie II

II-3-2-3) La norme ISO 5725 – Partie IV

II-3-2-4) La norme ISO 5725 – Partie VI

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-4) La norme ISO 5725 – Partie VI

Utilisation dans la pratique des valeurs d'exactitude

☛ Contrôle de l'acceptabilité de résultats d'essai

☛ Contrôle de la stabilité des résultats d'essai dans un laboratoire

☛ Evaluation des laboratoires

☛ Comparaison de méthodes de mesure alternatives

☛ Détermination de l'incertitude sur un résultat d'analyse

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-4) La norme ISO 5725 – Partie VI (suite)

☛ Contrôle de l'acceptabilité de résultats d'essai

-utilisation d'une méthode normalisée

-est-ce que 2 analyses d'un même échantillon ont une dispersion acceptable?

-calcul des limites

de répétabilité $r=2,8 \cdot s_r$

de reproductibilité $R=2,8 \cdot s_R$

-comparaison de la différence entre deux mesures avec r ou R

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-4) La norme ISO 5725 – Partie VI (suite)

- ☛ Contrôle de la stabilité des résultats d'essai dans un laboratoire
 - Contrôle de la fidélité et de la justesse pour une longue période de temps
 - Utilisation de cartes de contrôle
 - Limites de contrôle et de surveillance calculée à l'aide de s_r et s_L

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-4) La norme ISO 5725 – Partie VI (suite)

- ☛ Evaluation des laboratoires
 - Evaluation de laboratoires utilisant une même méthode de mesure normalisée
 - évaluation individuelle ou
 - comparaison avec un laboratoire de "haute qualité" ou
 - évaluation collective
 - comparaison de la fidélité du labo à s_r de la méthode
 - critère d'acceptation du biais entre laboratoires dépend de s_r et s_R de la méthode

II) Analyses interlaboratoires selon 5725

II-3-2-4) La norme ISO 5725 – Partie VI (suite)

- ☛ Comparaison de méthodes de mesure alternatives
 - méthode alternative : même grandeur mesurée, même domaine d'application que la méthode de référence
 - comparaison de 2 méthodes candidates à normalisation
 - recherche d'une méthode normalisée alternative
 - simplification en interne d'une méthode normalisée
 - comparaison statistique des justesses et fidélité des deux méthodes comparées.
- ☛ Détermination de l'incertitude de mesure associée à un résultat
 - $u_c = s_R$

Analyses interlaboratoires

ANALYSES INTERLABORATOIRES

I) Objectifs des analyses interlaboratoires

II) Analyses interlaboratoires selon la norme 5725

III) Essais d'aptitude

III) Essais d'aptitude

III-1) Objectifs et principes

" Un essai d'aptitude consiste à utiliser les intercomparaisons pour déterminer la performance d'un laboratoire en matière d'essais ou de mesurages " guide ISO/CEI 1997

Essais circulaires, proficiency test

Reconnus par le COFRAC:

*« Les comparaisons interlaboratoires sont utilisées pour évaluer la capacité des laboratoires à réaliser des essais avec **compétence**. Pour les organismes d'accréditation, l'exploitation des résultats des campagnes de comparaisons des laboratoires accrédités complète les techniques traditionnelles d'évaluation des laboratoires in-situ par des experts techniques »*

*«**Essais d'aptitude** = évaluation des performances d'un laboratoire en matière d'essais au moyen de comparaisons interlaboratoires ».*

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – analyses interlaboratoires

45

III) Essais d'aptitude

III-1) Objectifs et principes (suite)

- * Compétence = aptitude à fournir des valeurs justes
- * Mise en place d'une traçabilité des mesures
- * Organisés par des organismes interprofessionnels
- * Détermination de la compétence et suivi au cours du temps
- * Nombre de participants : 10 à 1000
- * Analyse d'échantillons de faible hétérogénéité, de faible incertitude
- * Analyse par la méthode de son choix (habituelle)
- * Traitement statistique final des données
- * Norme NF ISO 13528:2005 "Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires"
- Guide ISO 43:1997 "Essais d'aptitude des laboratoires par inter-comparaisons"

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – analyses interlaboratoires

46

III) Essais d'aptitude

III-2) Organisation

III-2-1) Principaux organismes fournisseurs de circuits

BIPEA - Bureau InterProfessionnel d'Etudes Analytiques.
CECALAIT - Centre d'Etude et de Contrôle des Analyses en Industrie Laitière.
AFSSA – Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments.
INRS - Institut National de Recherche et Sécurité.
SFTA - Société Française de Toxicologie Analytique Faculté de Médecine
AGLAE - Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement
LNE – Laboratoire National de Métrologie et d'Essais

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – analyses interlaboratoires

47

III) Essais d'aptitude

III-2) Organisation (suite)

III-2-2) Déroulement

Préparation et distribution des échantillons
Analyse des échantillons et envoi des résultats
Analyse statistique et détermination de la performance
Envoi des performances aux labos
Conseils aux "mauvais élèves"
Rédaction d'un rapport global

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – analyses interlaboratoires

48

III) Essais d'aptitude

III-2-3) Échantillons analysés

- Doivent être stables
- Doivent être homogènes

III-2-3-1) Vérification de l'homogénéité de l'échantillon

Procédure de contrôle d'homogénéité

- ✓ prélèvement aléatoire de au moins 10 échantillons
- ✓ subdiviser en 2 sous-échantillons
- ✓ analyse des échantillons dans un ordre aléatoire
- ✓ ANOVA facteur discriminant testé = facteur prélèvement
- ✓ $s_L \leq 0,3\hat{\sigma}$

III) Essais d'aptitude

III-2-3) Échantillons analysés (suite)

Exemple de contrôle d'homogénéité

Analyse du Cu dans la farine de soja en µg/g

prélèvement	sous éch 1	sous éch 2
1	10.5	10.4
2	9.6	9.5
3	10.4	9.9
4	9.5	9.9
5	10	9.7
6	9.6	10.1
7	9.8	10.4
8	9.8	10.2
9	10.8	10.7
10	10.2	10
11	9.8	9.5
12	10.2	10

III) Essais d'aptitude

III-2-3) Échantillons analysés (suite)

Exemple de contrôle d'homogénéité (suite)

Analyse de variance: un facteur

RAPPORT DÉTAILLÉ

Groupes	Nombre d'échantillons	Somme	Moyenne	Variance
Ligne 1	2	20.9	10.45	0.005
Ligne 2	2	19.1	9.55	0.005
Ligne 3	2	20.3	10.15	0.125
Ligne 4	2	19.4	9.7	0.08
Ligne 5	2	19.7	9.85	0.045
Ligne 6	2	19.7	9.85	0.125
Ligne 7	2	20.2	10.1	0.18
Ligne 8	2	20	10	0.08
Ligne 9	2	21.5	10.75	0.005
Ligne 10	2	20.2	10.1	0.02
Ligne 11	2	19.3	9.65	0.045
Ligne 12	2	20.2	10.1	0.02

ANALYSE DE VARIANCE

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	2.544583333	11	0.231325758	3.77674706	0.015467736	2.717328584
A l'intérieur des groupes	0.735	12	0.06125			
Total	3.279583333	23				

III) Essais d'aptitude

III-2-3) Échantillons analysés (suite)

III-2-3-2) Vérification de la stabilité de l'échantillon

Procédure de contrôle de stabilité

- ✓ testée par le même laboratoire que l'homogénéité
- ✓ délai homogénéité/stabilité = délai appliqué aux échantillons
- ✓ analyse de au moins 3 échantillons
- ✓ subdiviser en 2 sous-échantillons
- ✓ analyse des échantillons dans un ordre aléatoire
- ✓ calcul de la moyenne générale des résultats de stabilité
- ✓ comparaison à la moyenne générale des résultats d'homogénéité

$$\sqrt{|\bar{X}_{\text{hom}} - \bar{X}_{\text{stab}}|} \leq 0,3\hat{\sigma}$$

III) Essais d'aptitude

III-2-3) Échantillons analysés (suite)

III-2-3-3) Détermination de la valeur assignée et de son incertitude type

- ✓ Formulation
- ✓ Valeurs de référence certifiées
- ✓ Valeurs de référence
- ✓ Valeurs consensuelles de laboratoires experts
- ✓ Valeurs consensuelles des laboratoires participants

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimométrie – analyses interlaboratoires

53

III) Essais d'aptitude

III-2-3) Échantillons analysés (suite)

III-2-3-4) Détermination de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude

- ✓ Méthode par prescription
- ✓ Méthode par perception
- ✓ Détermination à partir d'un modèle général
- ✓ Détermination à partir d'une expérience de fidélité
- ✓ Détermination à partir des données d'un essai d'aptitude

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimométrie – analyses interlaboratoires

54

III) Tests d'aptitude

III-2-4) Evaluation des performances des laboratoires

*Estimation du biais du laboratoire

$$D = x - X$$

x = résultat ou moyenne des résultats d'un participant

X = valeur assignée

Si $D > 3\hat{\sigma}$ ou $< -3\hat{\sigma}$ signal d'action

Si $D > 2\hat{\sigma}$ ou $< -2\hat{\sigma}$ signal d'avertissement

*Différence en pourcentage

$$D_{\%} = \frac{100(x - X)}{X}$$

Si $D_{\%} > \frac{300\hat{\sigma}}{X}$ ou $D_{\%} < -\frac{300\hat{\sigma}}{X}$ signal d'action

Si $D_{\%} > \frac{200\hat{\sigma}}{X}$ ou $D_{\%} < -\frac{200\hat{\sigma}}{X}$ signal d'avertissement

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimométrie – analyses interlaboratoires

55

III) Tests d'aptitude

III-2-4) Evaluation des performances des laboratoires (suite)

*Estimation du score z

$$z = \frac{x - X}{\hat{\sigma}}$$

$|z| \leq 2$ résultat satisfaisant

$2 < |z| < 3$ signal d'avertissement

$|z| \geq 3$ signal d'action

M1S2 SM-APC

Métrologie et chimométrie – analyses interlaboratoires

56

III) Tests d'aptitude

III-2-5) Evaluation des performances des laboratoires (suite)

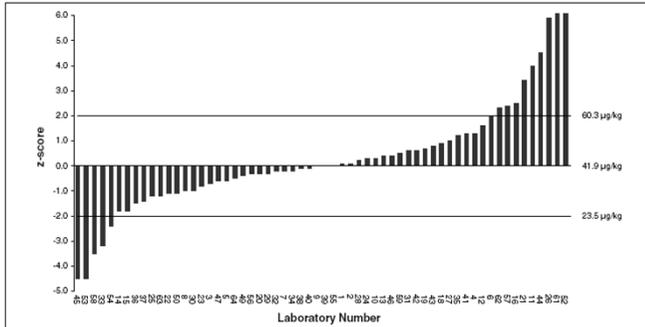


Figure 3. A typical z-score chart of individual laboratory numbers plotted against concentrations of diazinon in a lemon-puree test material. The horizontal lines indicate satisfactory performance ± 2 in the range 23.5–60.3 ng/g for a robust mean of 41.9 ng/g.



*FIN DE
ANALYSES INTERLABORATOIRES*

**FIN de
Métrie
Chimimétrie**