

# ECHANTILLONS A TENEUR GARANTIE POUR LE CONTROLE DES METHODES : UNE MANIERE D'APPRECIER LA JUSTESSE DES RESULTATS OBTENUS

La norme ISO 5725-6 : 1994 (Paragraphe 4.2.3 : Comparaison avec une valeur de référence pour un laboratoire) offre une manière d'apprécier la justesse des déterminations lors de l'analyse de matériaux de référence : le calcul de la différence critique à un niveau de probabilité de 95 %. Ce calcul est basé sur les performances techniques de la méthode analytique décrites dans les documents normatifs correspondant (paramètres de fidélité : répétabilité et reproductibilité).

On peut la calculer comme suit :

Soit  $\bar{y}$ , la moyenne de n résultats d'essais (dans des conditions de répétabilité) sur un ETG présentant une valeur de référence  $\mu_0$ . La différence critique CD pour  $(\bar{y}-\mu_0)$  est déterminée selon la norme ISO 5725-6 : 1994 (paragraphe 4.2.3) comme suit :

$$CD = (1/\sqrt{2}) \sqrt{[(2,8 \sigma_R)^2 - (2,8 \sigma_r)^2 ((n-1)/n)]}$$

$\sigma_r$  : écart type de répétabilité

$\sigma_R$  : écart type de reproductibilité

n : nombre de déterminations de l'ETG

## 1) Exemple en microbiologie : ETG GERMES TOTAUX

**Document de référence ISO 4833 :2003 -**  
Microbiologie des aliments – Méthode horizontale  
pour le dénombrement des micro-organismes –  
Technique par comptage des colonies à 30°C-

Dans le lait : Répétabilité : **r =**  
**0,25 log**  
Reproductibilité : **R =**  
**0,45 log**

### • Cas d'une analyse de l'ETG en double :

$$CD = 0, 293 \log$$

*En % UFC/ml par rapport à la référence :*  
*+96% pour les valeurs supérieures*  
*-49% pour les valeurs inférieures*

Pour une valeur de référence de l'ETG de 100 000  
germes/ml soit 5,00 en log

La moyenne de ces deux analyses en log doit se situer entre 4,71 log (-49%) et 5,29 log (+96%).

Si par exemple les valeurs obtenues sont respectivement 45 000 et 50 000, 2 calculs sont possibles :

- 1) En log on obtient 4,65 et 4,70 dont la moyenne en log est 4,68 < 4,71 donc non acceptable.
- 2) *En valeur d'origine en UFC/ ml: la limite inférieure est -49% de la valeur de référence, soit 51 000. La moyenne des deux résultats est égale à 48 000. Elle est inférieure à 51 000 donc non acceptable.*

### • Cas d'une analyse de l'ETG en simple :

$$CD = 0, 318 \log$$

*En % UFC/ml par rapport à la référence :*  
*+108% pour les valeurs supérieures*  
*-52% pour les valeurs inférieures*

Pour une valeur de référence de l'ETG de 100 000  
germes/ml ; soit 5,00 en log

En log : la valeur obtenue doit se situer entre 4,68 log et 5,32 log

Si par exemple les valeurs obtenues sont respectivement 45 000 et 50 000, 2 calculs sont possibles :

- 1) 50 000 (4,70 log) est acceptable ; 45 000 (4,65 log) n'est pas acceptable.
- 2) *En valeur d'origine en UFC/ ml : la valeur obtenue doit se situer entre 48 000 (-52%) et 208 000 (+108%). 50 000 est acceptable ; 45 000 n'est pas acceptable.*

## 2) Exemple en chimie : ETG MATIERE SECHE LAIT

**Document de référence NF V 04 367 : 1985 -**  
Lait, crème et lait concentré non sucré :  
Détermination de la matière sèche

Dans le lait : Répétabilité : **r = 0,10 g/100 g**  
Reproductibilité : **R = 0,20 g/100 g**

• **Cas d'une analyse de l'ETG en double :**

**CD = 0, 13 g/100 g**

Pour une valeur de référence de l'ETG de 13,00 g /100g, la moyenne des deux déterminations doit se situer entre 12,87 et 13,13 g/100 g

• **Cas d'une analyse de l'ETG en simple :**

**CD = 0, 14 g / 100 g**

Pour une valeur de référence de l'ETG de 13,00 g /100g, la valeur observée doit se situer entre 12,86 et 13,14 g/100 g

Cette approche est une des possibilités existantes pour exploiter les résultats d'essais sur des matériaux de référence, se basant sur les caractéristiques de fidélité de la méthode testée décrites dans le document normatif

correspondant. Elle permet de fixer une tolérance au delà de laquelle, on pourra enclencher une recherche des causes et la mise en place d'une action corrective. Le prérequis de cette approche est la bonne adéquation des valeurs de fidélité avec la performance réelle de la méthode. Dans toutes les nouvelles publications depuis l'année 2000 environ, ces valeurs ont été calculées selon le protocole ISO correspondant de notre secteur normatif (8 laboratoires provenant de 2 pays minimum, 6 échantillons représentatifs du domaine d'application en double aveugle et calcul selon la norme ISO 5725 parties 1 et 2). Pour les documents plus anciens il conviendra de rester vigilants sur la pertinence des valeurs de fidélité et ainsi des différences critiques obtenues à l'aide de cette méthode de calcul. On peut penser que cette approche normative aboutit au calcul d'une valeur limite maximale qu'il ne semblerait pas opportun de dépasser dans une telle application. Cependant, selon les cas : calibrage ou vérification de méthode instrumentale par exemple, d'autres modes de calcul visant à déterminer une tolérance pourront être mis en place par les laboratoires pour autant que celle-ci corresponde à leurs besoins.