



Pas de classification

Guide pour la validation des méthodes d'essai chimico-physiques et l'évaluation de l'incertitude de mesure

Document n° 324.fw

I. Avant-propos

Ce guide a été élaboré en vue de l'accréditation des laboratoires chimico-physiques. L'objectif du guide est la mise en pratique cohérente de la norme par les laboratoires et en particulier une expertise harmonisée de la validation et de l'évaluation de l'incertitude de mesure, dans les laboratoires chimico-physiques, par le team d'auditeurs.

Le texte de cette directive a été élaboré par des membres d'un groupe d'experts de la Confédération, de l'exécutif cantonal et de l'économie privée travaillant sous la gestion du Service d'accréditation suisse SAS). Il repose sur la norme ISO 17025 [1], le guide GUM [2], le guide Eurachem/CITAC [3] et d'autres publications [4-16].

Composition du groupe d'experts (en 2004):

B. ALBRECHT, Eidg. Forschungsanstalt für Nutztiere und Milchwirtschaft, 3003 Berne
C. BALSIGER, AWEL, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, 8005 Zurich
R. BÖGLI, laboratoire central COOP, 4133 Pratteln
U. P. BUXTORF, laboratoire cantonal de Bâle-Ville, 4012 Bâle
F. BÜHLER, BMG Engineering AG, 8952 Schlieren
H. EMCH, METAS, 3003 Berne
A. JAKOB, laboratoire de Spiez, groupement de l'armement, 3700 Spiez
G. GREMAUD, Office fédéral de la santé publique, 3003 Berne
Ph. HÜBNER, laboratoire cantonal de Bâle-Ville, 4012 Bâle
W. LUGINBÜHL, Eidg. Forschungsanstalt für Nutztiere und Milchwirtschaft, 3003 Berne
P. ROOS, METAS, 3003 Berne
M. SCHURTER, BACHEMA AG, 8952 Schlieren
L. SPACK, NESTEC SA, 1000 Lausanne 26
P. WENK, laboratoire cantonal de Bâle-Campagne, 4410 Liestal
M. WOLFENSBERGER, LFEM, 8600 Dübendorf

Révision 03 par:

W. Andlauer, HES-SO Valais, 1950 Sion
R. Badertscher, Agroscope Liebefeld, 3003 Bern
T. Berger, Agroscope Liebefeld, 3003 Bern
R. Bögli, COOP Zentrallabor, 4133 Pratteln
G. Gremaud, Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires, 3003 Bern
D. Meierhans, Labor Veritas, 8002 Zürich
M. Quintilii, Service d'accréditation suisse, 3003 Bern

TABLE DES MATIERES

I.	Avant-propos	2
1.	Introduction	4
2.	Sélection, vérification et validation d'une méthode	4
2.1.	Remarques préliminaires	4
2.2.	Sélection d'une méthode.....	5
2.3.	Validation.....	6
2.4.	Applicabilité	6
2.5.	Sélectivité/spécificité	6
2.6.	Courbe d'étalonnage (fonction d'étalonnage)	7
2.7.	Fidélité.....	7
2.7.1	Répétabilité	7
2.7.2	Fidélité intermédiaire.....	8
2.8.	Justesse	8
2.8.1	Détermination à l'aide d'un matériau de référence	8
2.8.2	Détermination à l'aide d'une seconde méthode.....	8
2.8.3	Détermination à l'aide du dopage	8
2.9.	Limite de décision ($CC\alpha$)	9
2.9.1	Détermination sans définition d'une limite autorisée	9
2.9.2	Détermination avec définition d'une limite autorisée	9
2.9.3	Détermination avec des tests qualitatifs	9
2.10.	Limite de détermination.....	9
2.11.	Robustesse	10
3.	Incertitude de mesure.....	10
3.1.	Estimation de l'incertitude de mesure par l'analyse statistique de données expérimentales	10
3.1.1	Procédure	10
3.1.2	Spécification de la grandeur mesurée (mesurande)	11
3.1.3	Identification des sources d'incertitude	11
3.1.4	Quantification de la contribution de la fidélité à l'incertitude de mesure	11
3.1.5	Quantification de la contribution de la justesse à l'incertitude de mesure	11
3.1.6	Quantification de la contribution d'autres sources à l'incertitude de mesure.....	11
3.2.	Estimation de l'incertitude de mesure par la considération des sources d'incertitude à chaque étape de l'analyse	12
3.2.1	Procédure	12
3.3.	Autres méthodes de détermination de l'incertitude de mesure.....	12
3.4.	Calcul de l'incertitude de mesure combinée u_c	12
3.5.	Calcul et expression de l'incertitude de mesure étendue $U(y)$	13
4.	Bibliographie	14
Annexe 1 – Equations relatives à l'évaluation de l'incertitude de mesure (tiré du VAM [26])		16
Annexe 2 – Exemples de détermination de l'incertitude de mesure.....		19
Annexe 3 – Représentation graphique de la limite de décision		20
Annexe 4 – Dispositions transitoires (valables jusqu'au 30 avril 2022) pour les méthodes d'essai chimico-physiques du Manuel Suisse des Denrées Alimentaires (MSDA) ..		21
Annexe 5 – Définitions issues des normes internationales		22

1. Introduction

Toute valeur expérimentale est entachée d'une incertitude de mesure qui limite l'applicabilité de la méthode utilisée. La validation étudie et caractérise les performances et les limites des méthodes d'essai. Elle atteste qu'une méthode d'essai convient à l'exécution d'une certaine tâche dès lors que l'on tient compte des incertitudes. Ce guide décrit des méthodes d'estimation de l'incertitude de mesure et la validation des méthodes d'essai physico-chimiques par un seul laboratoire.

Les analyses physico-chimiques comprennent généralement les 6 étapes suivantes :

Prélèvement de l'échantillon	
Transport / stockage	Partie pré-analytique
Prétraitement de l'échantillon (p. ex. homogénéisation)	
Préparation de l'échantillon (p. ex. séparation par extraction)	Partie analytique
Analyse	
Evaluation des résultats	

La partie pré-analytique a pour objectif de prélever, de stocker et de traiter le matériau à analyser de façon à ce que la teneur de l'échantillon en substances à quantifier ne change pas et que le prélèvement soit représentative de l'ensemble du matériau à étudier. Cette partie pré-analytique est difficile à saisir quantitativement. L'incertitude lors du prélèvement de l'échantillon n'est généralement pas négligeable.

Le présent guide traite de la partie analytique uniquement. Il est renvoyé à la bibliographie [17-22] pour les aspects de la partie pré-analytique.

Les définitions issues des normes pour tous les termes importants sont réunis dans l'Annexe 5. Une courte description de certains de ces termes est également donnée dans les chapitres correspondants.

2. Sélection, vérification et validation d'une méthode

2.1. Remarques préliminaires

L'objectif de la validation des méthodes d'essai est de prouver de façon traçable qu'une méthode d'essai donnée livre des résultats permettant ainsi de vérifier le respect de spécifications préétablies.

La « validation » selon la norme EN ISO 9000:2015 est la „confirmation par des preuves objectives que les exigences pour une utilisation spécifique ou une application prévues ont été satisfaites. “

Une validation n'est pas une opération que l'on effectue une fois pour toutes. Plus une méthode est employée, plus le nombre d'échantillons étudiés augmente. Avec l'expérience, la dispersion des résultats diminue souvent, tout comme les intervalles de confiance des cartes de contrôle et l'incertitude de mesure. Les travaux de validation décrits dans ce document répondent aux exigences minimales de l'accréditation.

Plus les conséquences d'un résultat sont importantes, plus la rigueur de la validation doit être poussée.

La validation ne doit être effectuée que sur la base d'échantillons homogènes. L'homogénéité doit par exemple être vérifiée par un contrôle de la distribution normale lors de la détermination de la fidélité.

2.2. Sélection d'une méthode

La sélection d'une méthode est dictée par les besoins des clients. Les caractéristiques de la méthode doivent être connues et les objectifs doivent être définis.

L'étendue d'une validation est déterminée par l'objectif de la mesure et par les travaux de validation déjà établis par d'autres laboratoires (choix de matrices, nombre d'échantillons, choix des critères de performance).

Les sources possibles de méthodes validées ou normées:

- a) Méthode publiée dans une norme internationale, régionale ou national (par ex. ISO, EN et SN)
- b) Méthode publiée par un organisme officiel international ou national responsable pour le domaine en question (par ex. EU, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Allemagne et OVEF)
- c) Méthode publiée par une organisation technique internationale ou national (par ex. AOAC, OIV, IFU, IDF et MEBAK)
- d) Méthode reprise d'une publication scientifique.
- e) Méthode fournie par le constructeur d'un instrument ou par un autre fournisseur (par ex. fabricant d'un kit de mesure)
- f) Méthode fournie par le client

Idéalement, la méthode devrait être validée par une étude conjointe selon un protocole reconnu internationalement.

Si les résultats de la validation, c'est-à-dire les critères de performance sont disponibles et qu'ils prouvent que la méthode est apte à l'emploi envisagé, le laboratoire doit alors vérifier qu'il peut reproduire les critères de performance pertinents pour l'emploi envisagé.

Le domaine d'utilisation (matrice, paramètre, domaine de mesure etc.) est définie dans la procédure. Il peut être limité par le laboratoire.

En règle générale, une vérification comprend au minimum les critères de performance suivants:

- Justesse
- Fidélité; répétabilité et fidélité intermédiaire
- Domaine de mesure

Si ces critères ne sont pas disponibles, ils doivent être déterminés par le laboratoire dans le cadre d'une validation selon chapitre 2.3.

Si une méthode validée est modifiée, l'influence de cette modification doit être déterminée. De même, si la méthode est utilisée au dehors du domaine d'application défini dans la procédure, la modification doit être validée.

2.3. Validation

L'étendu d'une validation est aussi déterminée par l'objectif de l'analyse.

Dans de la validation d'une méthode, on distingue une analyse qualitative d'une analyse quantitative.

Méthode qualitative (décision oui/non)

Concernant les méthodes qualitatives (p. ex. détection de substances interdites), il s'agit de tester si une substance est présente ou non dans une certaine matrice. Pour la validation, il suffit de déterminer la limite de décision (avec erreur α , voir Annexe 3), de vérifier la sélectivité et la valeur des blancs.

Méthode quantitative

Les travaux de validation requis sont plus importants pour les méthodes de quantification des substances dans un large domaine d'utilisation.

Par principe, les données de validation ne doivent pas comporter de valeurs aberrantes. En présence de valeurs suspectes, des tests sur les valeurs aberrantes (p. ex. test de Dixon, Grubbs ou Nalimov [5, 12]) doivent être effectués après avoir défini un certain niveau de signification (p. ex. 99 %, le choix doit être justifié). Toute valeur aberrante éliminée doit être remplacée par 2 ou 3 nouvelles valeurs.

Généralement, la validation complète d'une méthode quantitative doit couvrir les critères suivants (si applicable et relevant):

- Applicabilité (chap. 2.3)
- Sélectivité/spécificité (chap. 2.4)
- Fonction d'étalonnage (chap. 2.5)
- Fidélité (chap. 2.6)
- Justesse (chap. 2.7)
- Limite de décision (chap. 2.8)
- Limite de détermination (chap. 2.9)
- Robustesse (chap. 2.10)
- Incertitude de mesure (chap. 3.)

Tout renoncement à traiter certains points doit être justifié et consigné par écrit (p. ex. le champ d'application est éloigné de la limite de décision possible, renvoi à des valeurs empiriques d'études comparatives de laboratoires).

2.4. Applicabilité

L'applicabilité définit les analytes, la plage de concentrations étudiées et les catégories de matrices à examiner. Une nouvelle catégorie de matrices à examiner peut entraîner une modification des critères de validation retenus, p. ex. la limite de décision, la sélectivité, la fidélité et la justesse. Pour cette raison, une modification de l'applicabilité implique une ré-évaluation de la validation.

2.5. Sélectivité/spécificité

La sélectivité est la capacité d'une procédure analytique à déceler plusieurs substances différentes présentes dans un échantillon sans interférence réciproque et partant, de les identifier sans ambiguïté [12].

La spécificité est la capacité d'une méthode à mesurer un analyte particulier dans un échantillon sans que cette mesure soit faussée par d'autres composants de l'échantillon [12].

Une méthode *sélective* fournit des résultats directement interprétables pour *tous* les analytes d'intérêt alors qu'une méthode *spécifique* fournit des résultats directement interprétables pour *un seul* analyte, les autres analytes pouvant subir des interférences réciproques [12]. En cas de doute quant à la sélectivité/spécificité, il y a deux possibilités de vérifier. Soit la méthode de séparation ou de détection à valider est comparée à une méthode au contenu informatif plus élevé (p. ex. GC-MS au lieu de GC-FID), soit on ajoute des composantes de matrice potentiellement interférentes et on observe leur effet sur le signal de mesure.

Pour cela, il faut analyser un nombre adapté d'échantillons blancs non dopés et étudier les interférences ou/et doper des échantillons blancs avec des concentrations de substances qui pourraient interférer avec les analytes et vérifier après l'analyse si leur présence peut fausser l'identification, gêner l'identification de l'analyte cible ou influencer la quantification [12].

2.6. Courbe d'étalonnage (fonction d'étalonnage)

La fonction d'étalonnage exprime la relation entre la grandeur mesurée, p. ex. l'extinction, et la teneur, p. ex. une concentration massique [31].

La fonction d'étalonnage peut être linéaire, linéarisée ou non linéaire. La linéarité est la capacité d'un procédé/méthode à générer des résultats de mesure dans une certaine plage de concentrations dont la dépendance par rapport à la concentration ou à la quantité d'analyte dans l'échantillon peut être décrite de manière statistiquement significative par une équation de droite (régression linéaire).

En cas de doute à propos de la qualité de la fonction d'étalonnage, il faut procéder à des tests statistiques (p. ex. test d'ajustement de Mandel, analyse de résiduels [13]).

2.7. Fidélité

La fidélité décrit l'écart aléatoire de valeurs par rapport à une valeur moyenne. Elle se subdivise en répétabilité, fidélité intermédiaire et reproductibilité.

La fidélité est un écart-type d'une série de données. La validation d'une méthode d'essai comporte au moins la fidélité intermédiaire. Il faut impérativement veiller à ce que toutes les étapes importantes de la méthode d'essai soient prises en compte car chaque étape contribue à la fidélité.

La reproductibilité (reproducibility) est issue d'études interlaboratoires [5]. Sa détermination n'est pas traitée dans ce guide car elle suppose la coopération entre plusieurs laboratoires.

2.7.1 Répétabilité

Fidélité déterminée sous des conditions de répétabilité (même échantillon, même opérateur, même appareil, mêmes réactifs, etc.) (anglais : repeatability).

Pour déterminer la répétabilité, il faut déterminer 6 à 10 fois les concentrations de matrices typiques et calculer les concentrations moyennes ainsi que les écarts-types (s_r). La limite de répétabilité (r) peut se calculer à partir de l'écart-type de répétabilité (s_r) comme suit :

$$r = s_r \cdot 2\sqrt{2}$$

Pour plus de renseignements sur le choix des échantillons et la méthode exacte, se référer à [5].

La répétabilité peut également être estimée sur la base des différences entre les duplicats sur au minimum 20 échantillons.

2.7.2 Fidélité intermédiaire

Fidélité issue des répétitions de la détermination dans un laboratoire sur un même échantillon dans différentes conditions (anglais : intermediate precision).

Un échantillon doit être déterminé sur plusieurs jours au moins 6 à 10 fois dans des conditions changeantes (analystes, jours, charges de réactifs, solvants, appareils, conditions ambiantes, etc.). La fidélité intermédiaire peut également être définie par des valeurs moyennes de cartes de contrôle.

2.8. Justesse

La justesse est l'écart systématique d'une valeur obtenue par rapport à une valeur considérée comme exacte (anglais : trueness, écart de mesure, anglais : bias = lack of trueness).

Dans le cadre de la validation, la justesse est la caractéristique d'une méthode la plus difficile à déterminer. Les raisons à cela sont par exemple le manque de connaissances sur la forme physico-chimique et la répartition des analytes dans la matrice ou sur la pureté et la stabilité d'un matériau de référence. Comme la justesse dépend de la concentration, il faudrait toujours la déterminer sur plusieurs échantillons de teneur différente. La justesse peut être exprimée en pourcentage (récupération). Si la récupération est significativement différente de 100% (test t), il faut indiquer si les résultats sont corrigés ou non.

2.8.1 Détermination à l'aide d'un matériau de référence

Dans la mesure du possible, la justesse doit être déterminée avec un matériau de référence certifié. La méthode exacte et le nombre nécessaire de déterminations sont décrits en [5]. Généralement, 6 à 10 déterminations suffisent. Si aucun matériau de référence certifié n'est disponible, mais que l'on est en possession d'un matériau bien décrit (p. ex. échantillons d'essais interlaboratoires), il est alors recommandé de vérifier la justesse à l'aide de ce dernier.

2.8.2 Détermination à l'aide d'une seconde méthode

La justesse peut être déterminée à l'aide d'une seconde méthode validée, si possible une méthode de référence. Le principe de mesure de la seconde méthode doit être différent de celui de la méthode à valider. La justesse relative est le degré de concordance entre la méthode à valider et la seconde méthode. Pour cela, on détermine par les deux méthodes les concentrations de 6 à 10 échantillons typiques qui couvrent, de préférence, une plage assez étendue de concentrations ; on calcule les différences entre les deux méthodes, la valeur moyenne et l'écart-type des différences ; on teste avec le test t (test t par paires des résultats des deux méthodes ou test t des différences) s'il existe une différence à un niveau de signification donné (normalement 95%) (un exemple est bien décrit en [13]).

2.8.3 Détermination à l'aide du dopage

Lorsque aucun matériau de référence certifié et aucune autre méthode ne sont disponibles, la justesse est déterminée en recourant au dopage (addition, « spiking »). Celui-ci consiste à ajouter l'analyte à 6-10 échantillons. Ensuite, les concentrations des échantillons dopés et non dopés sont déterminées. La différence entre les deux résultats par rapport à la concentration dopée donne la récupération [6].

Bien qu'appliquée très souvent, cette méthode présente de graves inconvénients:

- Les assertions ne peuvent être effectuées que sur les niveaux après dopage.
- Les interactions entre la matrice et l'analyte sont souvent différentes dans un échantillon réel et dans un échantillon dopé.

- La récupération et l'incertitude de mesure dépendent normalement de la teneur de l'analyte. Il faut donc faire attention à ce que l'échantillon dopé présente à peu près la même teneur que l'échantillon à analyser.
- La meilleure assertion peut être faite par le dopage des échantillons réels. Cependant, dans l'analyse des traces, on dispose rarement d'échantillons réels sans analyte ou avec la teneur en analyte connue puisque l'on doit justement déterminer la teneur en analyte par le biais de cette méthode.

2.9. Limite de décision ($CC\alpha$)

La limite de décision ($CC\alpha$) est la limite à laquelle et au-delà de laquelle il est permis de conclure avec une probabilité d'erreur α qu'un échantillon est positif [16]. α correspond au pourcentage de résultats faux positifs, les valeurs typiques sont 1% si aucune limite autorisée n'a été définie ou 5% dans tous les autres cas (voir Annexe 3).

2.9.1 Détermination sans définition d'une limite autorisée

Dans le cas de substances pour lesquelles aucune limite autorisée n'a été fixée, la limite de décision $CC\alpha$ peut être déterminée comme suit [16]:

Par la procédure de la courbe d'étalonnage selon la norme ISO 11843 [10]. Dans ce cas, il y a lieu d'utiliser des échantillons blancs, supplémentés au niveau de performances minimal requis (par ex. 1 mg/kg) et au-delà par pas équidistants. Les signaux mesurés sont reportés sur un système d'axes en fonction de la concentration ajoutée. La limite de décision est égale à la concentration correspondante à l'intercept y plus 2,33 fois l'écart-type de l'intercept ($\alpha = 1\%$). Ceci s'applique uniquement aux déterminations quantitatives.

2.9.2 Détermination avec définition d'une limite autorisée

Dans le cas de substances pour lesquelles une limite autorisée est fixée, la limite de décision $CC\alpha$ peut être déterminée comme suit [16]:

- Soit par la procédure de la courbe d'étalonnage selon la norme ISO 11843 [10]. Dans ce cas, il y a lieu d'utiliser des échantillons blancs, supplémentés à un niveau proche de la limite autorisée par pas équidistants. Les signaux mesurés sont reportés sur un système d'axes en fonction des concentrations ajoutées. La limite de décision est égale à la concentration mesurée ou correspondante à la limite autorisée plus 1,64 fois l'écart-type de cette concentration ($\alpha = 5\%$);
- Soit en analysant 6 [12] à 20 [16] échantillons blancs par matrice, supplémentés avec le ou les analytes à la limite autorisée et en calculant la valeur moyenne et l'écart-type des résultats. La limite de décision $CC\alpha$ est égale à la valeur moyenne plus 1,64 fois l'écart-type correspondant ($\alpha = 5\%$)

2.9.3 Détermination avec des tests qualitatifs

Un échantillon négatif est supplémenté avec diverses quantités d'analytes et on détermine la concentration la plus basse à partir de laquelle un résultat de test positif est obtenu.

2.10. Limite de détermination

La limite de détermination est la teneur en analyte qui peut être dosée quantitativement avec la justesse et la fidélité stipulées [12].

La justesse et la fidélité stipulées qui constituent la limite de détermination dépendent du problème analytique. La limite de détermination correspond à la concentration en analyte avec un niveau de confiance relatif défini. Elle peut être évaluée à l'aide des données de validation sur

des échantillons présentant des teneurs suffisamment basses ou par des mesures multiples ($n = 6$ à 10) d'échantillons blancs dopés. L'écart-type issu du calcul sur ces multiples déterminations ne doit pas dépasser une valeur prédéfinie (par. ex. 25%). La limite de détermination devrait dépasser au maximum de 50% la limite inférieure des spécifications.

2.11. Robustesse

Capacité d'une méthode à fournir des résultats constants dans des conditions changeantes (anglais : ruggedness, robustness)

Les réflexions sur la robustesse font partie de la procédure de validation. Les facteurs critiques de pré-traitement des échantillons, préparation et analyse qui pourraient influencer les résultats de mesure sont remis en cause. Les facteurs critiques peuvent être : l'opérateur ; la teneur et la stabilité des réactifs, les standards, les échantillons ainsi que leurs solutions ; les appareils et les conditions ambiantes.

En cas de doute ou d'indices (p. ex. résultats des cartes de contrôle) laissant penser que la méthode est instable avec la procédure définie, il faut en étudier les causes. L'une des possibilités qui a fait ses preuves consiste à modifier les facteurs critiques de la méthode d'essai de façon ciblée et à déterminer leurs effets. Les facteurs doivent être modifiés dans l'ordre de grandeur rencontré en laboratoire et leurs extrêmes contrôlés [8, 9]. Par principe, il convient d'étudier plusieurs facteurs à la fois et non pas chaque paramètre séparément. La méthode exacte est décrite en [12]. Lorsqu'un facteur influence notablement le résultat, il faut définir les limites d'acceptabilité par des expériences supplémentaires et indiquer clairement les limites dans l'instruction d'essai.

3. Incertitude de mesure

L'incertitude de mesure est un « paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande » [2, 14].

L'incertitude de mesure résulte d'incertitudes déterminées par des expériences et/ou d'incertitudes estimées. Elle doit couvrir l'ensemble de la méthode d'essai. Si le résultat se rapporte à un échantillon homogénéisé, l'incertitude de mesure ne concerne que la partie analytique. Si tel n'est pas le cas, il faut également prendre en compte la partie pré-analytique. Il doit ressortir du compte rendu d'essais ce à quoi se rapporte l'incertitude de mesure.

Les travaux de détermination de l'incertitude de mesure dépendent du problème analytique.

3.1. Estimation de l'incertitude de mesure par l'analyse statistique de données expérimentales

Pour évaluer l'incertitude de mesure, on peut recourir à des données provenant de la validation, d'essais interlaboratoires et de cartes de contrôle. Toutefois, il faut s'assurer qu'au moment de l'évaluation de l'incertitude de mesure les conditions (p. ex. traitement préalable de l'échantillon, changements au sein des matrices des échantillons, facteurs ambiants) ne sont pas fondamentalement différentes de celles qui régnaient au moment de la validation.

3.1.1 Procédure

- Spécification du mesurande (chap. 3.1.2)
- Identification des sources d'incertitude (chap. 3.1.3)
- Quantification de la contribution de la fidélité (chap. 3.1.4)
- Quantification de la contribution de la justesse (chap. 3.1.5)
- Quantification de la contribution d'autres sources (chap. 3.1.6)

- Calcul de l'incertitude de mesure combinée (chap. 3.4)
- Calcul de l'incertitude de mesure étendue et indication dans le compte rendu d'essais (chap. 3.5)

3.1.2 Spécification de la grandeur mesurée (mesurande)

La grandeur mesurée doit être décrite clairement. L'équation entre la grandeur mesurée et les variables dont celle-ci dépend doit notamment être décrite. Cette information est généralement consignée dans la méthode d'essai.

3.1.3 Identification des sources d'incertitude

Une liste complète des sources d'incertitude importantes est dressée. Un diagramme de cause-à-effet (diagrammes Ishikawa; des exemples à ce sujet sont mentionnés dans l'Annexe 2) est utile à cet effet. Une liste de sources d'incertitudes typiques est proposée en chap. 3.1.6.

3.1.4 Quantification de la contribution de la fidélité à l'incertitude de mesure

On vérifie si les écarts-types de toutes les matrices testées jusqu'alors sont comparables (test F). Si tel est le cas, on peut les regrouper; sinon, il faut déterminer séparément et calculer l'incertitude de mesure de l'échantillon en question (Annexe 1, équation 1a). Si l'évaluation provient d'essais interlaboratoires, l'équation 1b est applicable.

3.1.5 Quantification de la contribution de la justesse à l'incertitude de mesure

L'incertitude de mesure issue de la justesse $u(\bar{R}_m)$ peut être évaluée à partir de la récupération $\bar{R}_m$ (évaluation avec un matériau de référence (équations 2, 3), comparaison avec une méthode de référence (équations 4, 5) ou par dopage (équations 6, 7)).

On distingue trois cas:

- $\bar{R}_m$ n'est pas significativement différent de 1 (contrôle éventuel avec le test t) et le résultat est exprimé sans prise en compte de la récupération. La contribution à l'incertitude de mesure est $u(\bar{R}_m)$.
- $\bar{R}_m$ est significativement différent de 1 et le résultat est corrigé avec la récupération si bien que la contribution à l'incertitude de mesure est $u(\bar{R}_m) / \bar{R}_m$.
- $\bar{R}_m$ est significativement différent de 1 et le résultat n'est pas corrigé avec la récupération (dans des cas exceptionnels justifiés) si bien que l'incertitude de mesure est plus élevée que lorsque la récupération est de 1. Elle est calculée à l'aide de l'équation 8.

3.1.6 Quantification de la contribution d'autres sources à l'incertitude de mesure

Les contributions d'autres sources qui ne sont pas prises en compte par les contributions de la fidélité ou de la justesse doivent être évaluées à l'aide de documents scientifiques ou par des expériences avec des tests sur la robustesse. Les sources qui sont inférieures à un tiers des contributions les plus élevées n'ont pas besoin d'être déterminées en détail. Il suffit d'en faire une estimation.

Les sources d'incertitude typiques sont:

- le prélèvement de l'échantillon
- le prétraitement de l'échantillon
- le stockage
- les erreurs systématiques dues aux instruments
- la pureté des réactifs
- la représentativité et l'homogénéité du matériau de référence
- les réactions incomplètes, les réactions secondaires

- les facteurs ambiants (température, humidité de l'air)
- l'influence des matrices
- le choix de la fonction d'étalonnage

Ces sources peuvent dépendre l'une de l'autre. Dans ce cas, il faut calculer ou évaluer en plus les covariances [3].

3.2. Estimation de l'incertitude de mesure par la considération des sources d'incertitude à chaque étape de l'analyse

En l'absence de données provenant de la validation, d'essais interlaboratoires ou de cartes de contrôle, on peut quantifier séparément toutes les différentes sources d'incertitude mises en évidence selon le point 3.1.3 [3].

3.2.1 Procédure

- Spécification du mesurande (chap. 3.1.2)
- Identification des sources d'incertitude (chap. 3.1.3)
- Quantification la contribution des différentes sources [3]
- Calcul de l'incertitude de mesure combinée (chap. 3.4)
- Calcul de l'incertitude de mesure étendue et indication dans le compte rendu d'essais (chap. 3.5)

3.3. Autres méthodes de détermination de l'incertitude de mesure

Si l'évaluation de l'incertitude de mesure telle que décrite ci-dessus implique trop de travaux au vu de l'objectif de l'étude (p. ex. problème rencontré une seule fois, premier résultat informatif), on peut procéder comme suit :

- Evaluation à partir de valeurs trouvées dans des documents scientifiques d'autres méthodes d'essai ou essais interlaboratoires ;
- Par l'évaluation d'experts [3] (p. ex. en considérant les analogies par rapport à des méthodes d'essai similaires ou matrices semblables) ;
- L'incertitude de mesure peut être évaluée à l'aide de l'équation empirique d'Horwitz pour le calcul de la reproductibilité.

$$u_c \cong 0.02 \times c^{0.8495}$$

u_c = incertitude de mesure combinée

c : concentration en kg/kg (5 % = 0.05)

Le choix de cette méthode doit être justifié et doit être l'exception. L'évaluation qui en résulte doit être vérifiée par des expériences.

3.4. Calcul de l'incertitude de mesure combinée u_c

Pour calculer l'incertitude de mesure combinée, on convertit en incertitudes standard (c'est-à-dire exprimées sous la forme d'écarts-types) les incertitudes déterminées et évaluées. On combine ensuite ces contributions. Pour le cas de variables indépendantes:

- La relation mathématique de base $y = f(p, q, r, \dots)$ ne contient que des produits ou des quotients (équation 9).
- La relation mathématique de base $y = f(p, q, r, \dots)$ ne contient que des additions ou des soustractions. (équation 10).
- La relation mathématique de base contient des additions ou des soustractions mais aussi des quotients et des produits. Dans ce cas, on peut tenter de décomposer la relation de base en parties traitables par les équations 9 ou 10. Par exemple, pour le cas $y =$

(o+p)/(q+r) on traitera (o+p) et (q+r) avec l'équ. 10, puis on combinera ces résultats avec l'équ. 9.

3.5. Calcul et expression de l'incertitude de mesure étendue $U(y)$

Pour un seul résultat, l'incertitude de mesure étendue $U(y)$ est le produit de l'incertitude de mesure combinée (chap. 3.4) et d'un facteur multiplicateur ($k=2$, équation 11).

La valeur mesurée (y) et l'incertitude de mesure étendue correspondante ($U(y)$) indiquent la plage ($y \pm U(y)$) qui contient la « vraie » valeur de la grandeur mesurée avec une probabilité d'env. 95% (distribution normale).

L'incertitude de mesure doit être indiquée sur le compte rendu d'essais selon la norme ISO 17025 [1] si

- elle est importante pour la validité ou l'application des résultats des essais,
- si elle est demandée par le client ou
- si elle remet en question le respect des limites stipulées.

Si l'incertitude de mesure étendue indiquée couvre un intervalle avec un niveau de confiance différent de 95 %, il faut également l'indiquer.

Exemple d'indication de l'incertitude de mesure étendue pour un intervalle avec un niveau de confiance de 95 % :

Cadmium : 1.52 ± 0.14 mg/kg

4. Bibliographie

1. SN EN ISO/IEC 17025 Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais (ISO/IEC 17025 : 2005)
2. Guide to the expression of uncertainty in measurement, ISO, Genève, ISBN 92-67-10188-9 (1995)
3. EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, second edition (QUAM:2000.P1): <http://www.measurementuncertainty.org/mu/quam2.pdf>
Guide EURACHEM / CITAC : quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, deuxième édition, (2^e projet), état : mai 2003
http://www.uni-stuttgart.de/eurachem/pdf/quam2000de_v2.pdf
4. Directive 96/23/CE du 29.4.1996 relative aux mesures de contrôle à mettre en œuvre à l'égard de certaines substances et de leurs résidus dans les animaux vivants et leurs produits et abrogeant les directives 85/358/CEE et 86/469/CEE et les décisions 89/187/CEE et 91/664/CEE. Journal Officiel des Communautés Européennes **L125**: 10-32 (1996).
5. ISO 5725: Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Part-1:1994(E): Principes généraux et définitions;
Part-2:1994(E): Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée;
Part-4:1994(E): Méthodes de base pour la détermination de la justesse d'une méthode de mesure normalisée
6. *Thompson, M., Ellison, S.L.R. und Wood, R.*: Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis, Pure Appl. Chem., **74**, 835-855 (2002)
7. DIN 55 350-18, Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik, 1987-07
8. *Youden, W.J. und Steiner, E.H.*: Statistical Manual of the AOAC – Association of Official Analytical Chemists, AOAC-I, Washington DC (1975)
9. AOAC-I Peer Verified Methods, Policies and Procedures (1993), AOAC International, 2200 Wilson Blvd., Suite 400, Arlington, Virginia 22201-3301, USA.
10. ISO 11843:1997 Capacité de détection – Partie 1 : Termes et définitions, Partie 2 : Méthodologie de l'étalonnage linéaire.
11. *Barwick, V.J. und Ellison, S.L.R.*: VAM Project 3.2.1 Development and Harmonisation of Measurement Uncertainty Principles, Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data, Version 5.1 (2000)
12. *Kromidas, S.*: Handbuch Validierung in der Analytik, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29811-8 (2000)
13. *Gottwald, W.*: Statistik für Anwender, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29780-4 (2000)
14. SN ENV 13005:2000-07 Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen
15. *Meier, P.C. und Zünd, R.E.*: Statistical Methods in Analytical Chemistry, Verlag Wiley (2nd Edition), New York (2000)
16. Décision de la Commission du 12 août 2002 portant modalités d'application de la directive 96/23/CE du Conseil en ce qui concerne les performances des méthodes d'analyse et l'interprétation des résultats. Journal Officiel des Communautés Européennes **L221**: 8-36 (2002)

17. Directive 2002/63/CE de la Commission du 11.7.2002 fixant des méthodes communautaires de prélèvement d'échantillons pour le contrôle officiel des résidus de pesticides sur et dans les produits d'origine végétale et animale et abrogeant la directive 79/700/CEE. Journal Officiel des Communautés Européennes **L187**:30-43 (2002)
18. Ordonnance sur le prélèvement d'échantillons de denrées alimentaires et d'objets usuels article 6. RS 817.94. OCFIM, 3000 Berne.
19. Codex Alimentarius CX/MAS 02/3: Proposed draft general guidelines on sampling. 24th Session, Budapest, Hungary, 18-22 November 2002
20. ISO 6644:2002 Flowing cereals and milled cereal products. Automatic sampling by mechanical means
21. ISO 13690:1999 Cereals, pulses and milled products – Sampling of static batches
22. FIL-IDF 50C:1995 Milk and milk products – Guidance on sampling
23. Guide EURACHEM / CITAC : quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, deuxième édition (2^e projet), QUAM:2000.P1; exemple A4
24. Guide EURACHEM / CITAC : quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, deuxième édition (2^e projet), QUAM:2000.P1; exemple A5
25. Guide EURACHEM / CITAC : quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, deuxième édition (2^e projet), QUAM:2000.P1; exemple A7
26. Barwick, V.J. and Ellison, S.L.R: VAM Project 3.2.1 Development and Harmonisation of Measurement Uncertainty Principles, Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data, Version **5.1**: 41 – 55 (2000)
27. Spack, L.: Estimation of Measurement Uncertainty for the Analysis of Coffein by HPLC-UV, Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. (in Vorbereitung)
28. Spack, L.: Estimation of Measurement Uncertainty for the Analysis of Chloramphenicol by HPLC-MS/MS, Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. (in Vorbereitung)
29. Pantazopoulos, P.: Uncertainty Estimate for: Procedure ONT-FCL-0024 "Determination of Ochratoxin A in Wine and Grape Juice by High Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection". <http://www.measurementuncertainty.org/mu/examples/pdf/EncertaintyEstimateExampleFoodLaboratoryDivisionOntarioRegion.pdf>
30. DIN 38402 Teil 51 (DEV A51), Kalibrierung von Analysenverfahren (1986)
31. DIN 32645, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze (2008-11)
32. AFK-SK-LEB-IV.doc / Rev. 1.0 / 15.01.02 Deutsches Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH DAP, Anforderungskatalog des Sektorkomitees Lebensmittelanalytik, <http://www.dap.de/95doc/AFK-SK-LEB.pdf>

Annexe 1 – Equations relatives à l'évaluation de l'incertitude de mesure (tiré du VAM [26])

Calcul de la contribution $u(P)$ de la fidélité

A. A partir de données de validation

$$u(P) = s_{obs} \quad (1a)$$

s_{obs} = écart-type des concentrations mesurées

B. A partir de données d'essais interlaboratoires :

$$u(P) = \frac{r}{2\sqrt{2}} = s_r \quad (1b)$$

s_r = écart-type de répétabilité

r = limite de répétabilité

Calcul de la contribution $u(\bar{R}_m)$ de la justesse

Evaluation de $\bar{R}_m$ et $u(\bar{R}_m)$ avec un matériau de référence

$$\bar{R}_m = \frac{\bar{c}_{obs}}{c_{CRM}} \quad (2)$$

$$u(\bar{R}_m) = \bar{R}_m \cdot \sqrt{\frac{s_{obs}^2}{n \cdot \bar{c}_{obs}^2} + \left(\frac{u(c_{CRM})}{c_{CRM}} \right)^2} \quad (3)$$

$\bar{c}_{obs}$	:	valeur moyenne des concentrations mesurées
c_{CRM}	:	valeur certifiée
s_{obs}	:	écart-type des concentrations mesurées
$u(c_{CRM})$	:	écart-type de la valeur certifiée (incertitude certifiée divisée par 1.96)
n	:	nombre de déterminations (normalement 6-10)

Evaluation de $\bar{R}_m$ et $u(\bar{R}_m)$ par la comparaison avec une méthode de référence

$$\bar{R}_m = \frac{\bar{c}_{method}}{\bar{c}_{standard}} \quad (4)$$

$$u(\bar{R}_m) = \bar{R}_m \cdot \sqrt{\frac{s_{method}^2}{n \cdot \bar{c}_{method}^2} + \left(\frac{u(c_{standard})}{\bar{c}_{standard}} \right)^2} \quad (5)$$

$\bar{c}_{method}$	:	valeur moyenne des concentrations de la méthode à vérifier
$\bar{c}_{standard}$	:	valeur moyenne des concentrations de la méthode de référence
s_{method}	:	écart-type de la méthode à vérifier
$u(c_{standard})$	:	écart-type de la méthode de référence
n	:	nombre de déterminations (normalement 6-10)

Evaluation de $\bar{R}_m$ et $u(\bar{R}_m)$ par le dopage

$$\bar{R}_m = \frac{\bar{c}_{obs} - \bar{c}_{native}}{c_{spike}} \quad (6)$$

$$u(\bar{R}_m) = \bar{R}_m \cdot \sqrt{\frac{\frac{s_{obs}^2}{n} + s_{native}^2}{(\bar{c}_{obs} - \bar{c}_{native})^2} + \left(\frac{u(c_{spike})}{c_{spike}} \right)^2} \quad (7)$$

c_{obs}	:	valeur moyenne des concentrations de l'échantillon supplémenté
$\bar{c}_{native}$	:	valeur moyenne des concentrations de l'échantillon non supplémenté
c_{spike}	:	concentration ajoutée
s_{obs}	:	écart-type de l'échantillon supplémenté
s_{native}	:	écart-type de la valeur moyenne de l'échantillon non supplémenté
$u(c_{spike})$	:	incertitude standard de la concentration ajoutée (cette contribution est évaluée à partir des incertitudes des différentes étapes de fabrication)
n	:	nombre de déterminations (normalement 6-10)

$$u(\bar{R}_m)'' = \sqrt{\left(\frac{1 - \bar{R}_m}{k} \right)^2 + u(\bar{R}_m)^2} \quad (8)$$

k	:	facteur de correction utilisé pour le calcul de l'incertitude de mesure étendue (normalement $k = 2$)
$u(\bar{R}_m)''$	:	incertitude augmentée tenant compte de la non-correction pour la justesse

Calcul de l'incertitude de mesure combinée $u_c(y)$

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \left(\frac{u(r)}{r}\right)^2 + \dots} \quad (9)$$

$$u_c(y) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + u(r)^2 + \dots} \quad (10)$$

$u_c(y)$: incertitude de mesure combinée de y

p, q, r : paramètres influençant y

$u(p), u(q), u(r)$: incertitude standard de p, q, r

Calcul de l'incertitude de mesure étendue $U(y)$

$$U(y) = k \cdot u(y)$$

(11)

$k = 2$ (intervalle avec un niveau de confiance de 95%)

Annexe 2 – Exemples de détermination de l'incertitude de mesure

Analyte, matrice, technique d'analyse	Teneur	Méthode*:	Bibliographie
Pesticides organo-phosphorés dans du pain par GC	15 µg/kg – 1.3 mg/kg	1	[23]
Largage de cadmium cont. dans les céramiques par SAA	0.1 mg/kg – 0.9 mg/kg	2	[24]
Plomb dans l'eau par IDMS et ICP-MS	10 mg/kg	2	[25]
Vitamines A et E dans des ali- ments pour enfants par HPLC	5 mg/kg – 280 mg/kg	1	[26]
Caféine dans du café par HPLC	0.04 g/100 g - 2.8 g/100 g	1	[27]
Chloramphénicol dans des pro- duits alimentaires contenant du miel	nd - 2 µg/kg	1	[28]
Ochratoxine A dans du vin et du jus de raisin par HPLC	0.02 µg/kg – 10 µg/kg	1	[29]

* En principe, on distingue 2 façons de procéder [3]:

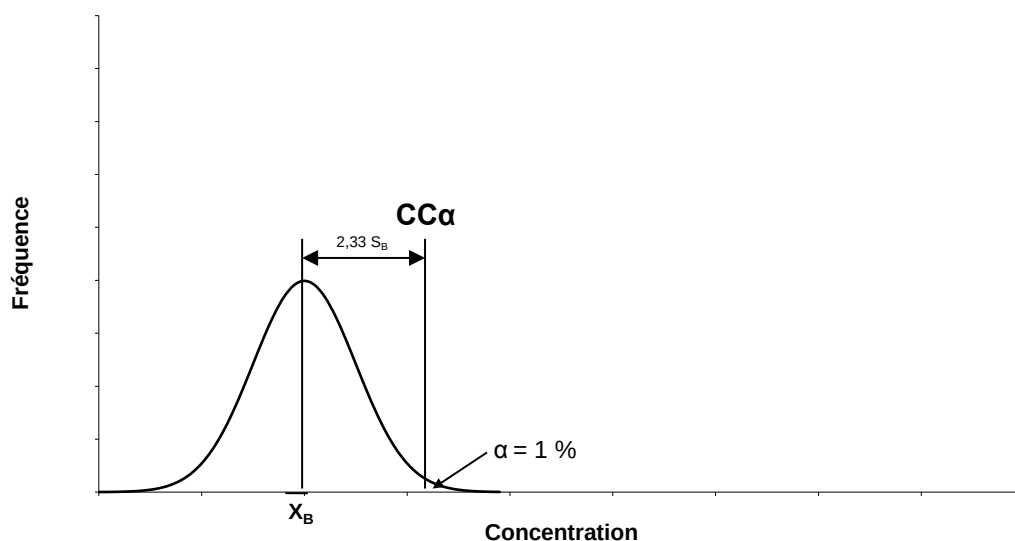
- **Méthode 1:** évaluation de l'incertitude de mesure par analyse statistique à partir de données expérimentales (voir chap. 3.1).
- **Méthode 2:** évaluation de l'incertitude de mesure sur la base des sources d'incertitude des différentes étapes d'analyse (voir chap. 3.2)

On trouve également d'autres exemples sur Internet:

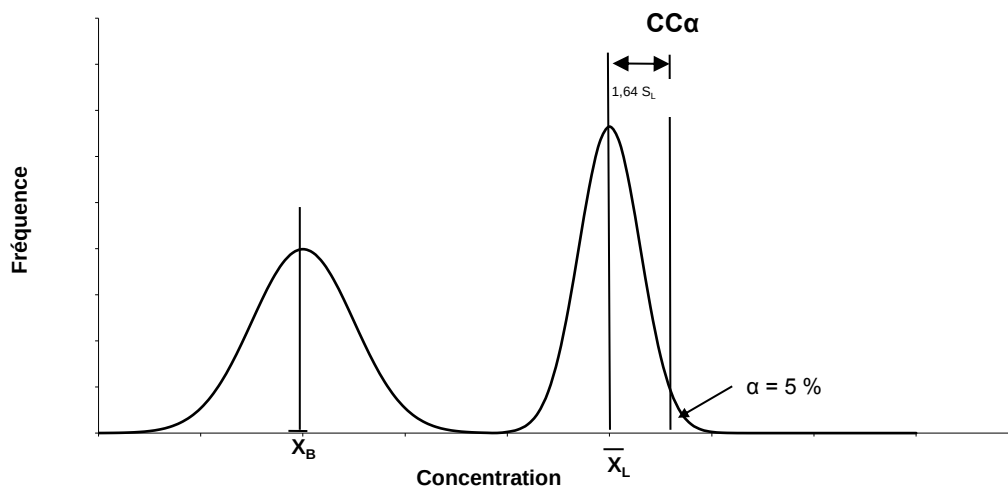
<http://www.measurementuncertainty.org/mu/examples/index.html?text=hplc.html>

Annexe 3 – Représentation graphique de la limite de décision

A : aucune limite autorisée n'est stipulée



B: une limite autorisée est stipulée



$\bar{X}_B$	«concentration» moyenne de l'échantillon blanc
$\bar{X}_L$	concentration moyenne de l'échantillon qui contient l'analyte dans la concentration de la limite autorisée
S_B	écart-type de l'échantillon blanc (défini sous les conditions de fidélité intermédiaire)
S_L	écart-type de l'échantillon qui contient l'analyte dans la concentration de la limite autorisée (défini sous les conditions de fidélité intermédiaire)
α	pourcentage de résultats faux positifs : si aucune limite autorisée n'a été stipulée, on choisit $\alpha = 1 \%$; si une limite autorisée a été stipulée, on choisit $\alpha = 5 \%$

Annexe 4 – Dispositions transitoires (valables jusqu'au 30 avril 2022) pour les méthodes d'essai chimico-physiques du Manuel Suisse des Denrées Alimentaires (MSDA)

Depuis le 1^{er} mai 2017, le MSDA n'est plus considéré comme «standard».

Les méthodes MSDA qui sont déjà utilisées dans la portée de l'accréditation d'un laboratoire doivent être au minimum vérifiées selon le chapitre 2.2. Elles restent dans la portée de l'accréditation et sont désignées comme méthode interne.

Si un ou plusieurs critères de performance (justesse, fidélité et domaine de mesure) ne sont pas disponibles, ils doivent être déterminés par le laboratoire dans le cadre d'une validation.

L'incertitude de mesure élargie doit être déterminée.

Si une méthode reconnue au niveau international est disponible pour le même objectif de mesure, elle doit être utilisée ou bien la comparabilité des deux méthodes doit être démontrée.

Annexe 5 – Définitions issues des normes internationales

Des définitions sont traduites en français (*trad.*) par les auteurs dans le cas où une traduction officielle en français ne serait pas disponible.

Echantillon blanc [31]

L'échantillon blanc est un échantillon qui ne contient pas de manière détectable l'élément à déterminer mais qui est sinon identique à l'échantillon d'analyse (*trad.*).

Etendue (*anglais : range*) [30]

Différence entre la plus grande et la plus petite des valeurs observées d'un caractère quantitatif.

Facteur multiplicateur (*anglais: coverage factor*) [2]

k - Chiffre par lequel on multiplie l'incertitude standard combinée pour obtenir l'incertitude de mesure étendue.

NOTE

Un facteur multiplicateur k se situe généralement entre 2 et 3.

Fidélité (*anglais : precision*) [5]

Etroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus dans des conditions stipulées.

NOTES

1. La fidélité dépend uniquement de la distribution des erreurs aléatoires et n'a aucune relation avec la valeur vraie ou la valeur spécifiée.
2. La mesure de la fidélité est exprimée en termes d'infidélité et est calculée à partir de l'écart-type des résultats d'essais. Une fidélité faible est reflétée par un grand écart-type.
3. Des résultats d'essais indépendants signifient des résultats obtenus d'une façon non influencée par un résultat précédent sur le même matériel ou similaire. Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent de façon critique des conditions stipulées. Les conditions de répétabilité et de reproductibilité sont des ensembles particuliers de conditions extrêmes stipulées.

Incertitude de mesure étendue (*anglais : expanded uncertainty of measurement*) [2]

U - Valeur qui caractérise une plage autour du résultat de mesure dans laquelle on s'attend à ce soit couverte une grande partie de la distribution des valeurs qui pourraient être attribuées raisonnablement à la grandeur mesurée (*trad.*).

Incertitude standard (*anglais: standard uncertainty*) [2]

$u(x_i)$ – incertitude d'un résultat de mesure, exprimée sous la forme d'un écart-type (*trad.*)

Incertitude de mesure (*anglais : uncertainty of measurement*) [2]

Paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande (*trad.*).

NOTES

1. Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type (ou un multiple de celui-ci) ou la demi-largeur d'un intervalle de niveau de confiance déterminé.
2. L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats des séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écarts-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écarts-types, sont évaluées en admettant des distributions de probabilité, d'après l'expérience acquise ou d'après d'autres informations.

3. Il est entendu que le résultat du mesurage est la meilleure estimation de la valeur du mesurande et que toutes les composantes de l'incertitude, y compris celles qui proviennent d'effets systématiques, telles que les composantes associées aux corrections et aux étalons de référence, contribuent à la dispersion.

Justesse (*anglais : trueness*) [5]

Etroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée.

NOTE

La justesse est généralement exprimée en termes de biais.

Limite de détection (*anglais : limit of detection*) [31]

Le plus faible contenu (en un analyte) qui puisse être mesuré avec une certitude statistique raisonnable (*trad.*).

Limite de détermination (*anglais : limit of determination*) [31]

La concentration nette vraie en un analyte dans le matériau à analyser qui conduit avec une probabilité $(1-\beta)$, à la conclusion que la concentration de cet analyte dans le matériau analysé est plus élevée que celle de l'échantillon blanc (*trad.*).

Linéarité (*anglais : linearity*) [9]

Définit la capacité d'une méthode à obtenir des valeurs proportionnelles à la concentration de l'analyte (*trad.*).

Limite de répétabilité (*anglais : repeatability limit*) [5]

Valeur au-dessous de laquelle se situe, avec une probabilité de 95%, la valeur absolue de la différence entre deux résultats d'essais obtenus sous des conditions de répétabilité.

NOTE

Le symbole utilisé est *r*.

Limite de reproductibilité (*anglais : reproducibility limit*) [5]

Valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité de 95%, la valeur absolue de la différence entre deux résultats d'essais obtenus sous des conditions de reproductibilité

NOTE

Le symbole utilisé est *R*.

Répétabilité (*anglais : repeatability*) [5]

Fidélité dans des conditions de répétabilité.

Reproductibilité (*anglais : reproducibility*) [5]

Fidélité sous des conditions de reproductibilité.

Robustesse (*anglais : ruggedness, robustness*) [12]

Capacité d'un processus de mesure chimique de limiter les variations de résultats lorsqu'il est soumis à de faibles variations liées à l'environnement, aux procédures, aux laboratoires, au personnel, etc..

Sélectivité (*anglais : selectivity*) [32]

La sélectivité est la capacité d'une méthode à déterminer un ou des analyte(s) particulier(s) dans des mélanges ou des matrices sans interférences d'autres composants.

Spécificité (*anglais : specificity*) [32]

Propriété d'une méthode de répondre exclusivement à la caractéristique ou l'analyte définis.

Validation (*anglais : validation*) [1]

La validation est la confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les prescriptions particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies.

* / * / * / * / *