

DIRECTIVES SUR L'INCERTITUDE DE MESURE

CAC/GL 54-2004

Introduction

D'après ISO/IEC 17025:1999, il est important et indispensable que les analystes soient conscients de l'incertitude associée à chaque résultat analytique et sachent l'estimer. Pour ce faire, ils disposent de différentes procédures. Il est demandé aux laboratoires d'analyse alimentaires de se charger du contrôle aux fins du Codex¹, d'utiliser chaque fois que possible des méthodes testées en collaboration ou validées, et de vérifier leur application avant de les utiliser pour les analyses de routine. Ces laboratoires ont donc à disposition une série de données analytiques qu'ils peuvent utiliser pour estimer l'incertitude de mesure.

Ces directives ne s'appliquent qu'à l'analyse quantitative.

La plupart des résultats d'analyses quantitatives prennent la forme de « $a \pm 2u$ ou $a \pm U$ », où « a » est la meilleure estimation de la valeur vraie de la concentration du mesurande (le résultat analytique), « u » est l'incertitude type et « U » (égal à $2u$) est l'incertitude élargie. La fourchette « $a \pm 2u$ » représente un niveau de confiance de 95 pour cent dans lequel la vraie valeur serait trouvée. La valeur de « U » ou de « $2u$ » est celle qui est normalement utilisée et indiquée par les analystes; elle est dénommée ci-après « incertitude de mesure » et peut être estimée de différentes manières.

Terminologie

La définition internationale de l'incertitude de mesure est la suivante:

« Paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande »².

REMARQUES:

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 de séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écart-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écart-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.

¹ Comme indiqué dans Codex GL 27-1997 « Directives pour l'évaluation de la compétence des laboratoires d'essais chargés du contrôle des importations et des exportations de denrées alimentaires »

² Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie, ISO, 1993, deuxième édition.

Recommandations

1. Il faut estimer l'incertitude de mesure associée à tous les résultats analytiques.
2. L'incertitude de mesures d'un résultat analytique peut être estimée par différentes procédures, en particulier celles décrites par l'ISO (1) et EURACHEM (2). Ces documents recommandent des procédures basées sur l'approche composante par composante, les données concernant la validation des méthodes, le contrôle interne de la qualité et les essais d'aptitude. Il n'est pas nécessaire d'entreprendre une estimation de l'incertitude de mesure en utilisant l'approche composante par composante de l'ISO si d'autres types de données sont disponibles et utilisées pour estimer l'incertitude. Dans de nombreux cas, l'incertitude totale peut être déterminée par une étude interlaboratoires (en collaboration) par un certain nombre de laboratoires et de matrices en appliquant les protocoles UICPA/ISO/AOAC INTERNATIONAL (3) ou ISO 5725 (4).
3. L'incertitude de mesure et son niveau de confiance seront communiqués, sur demande, à l'utilisateur (client) des résultats.

Références

1. « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure », ISO, Genève, 1993.
2. Guide EURACHEM/CITAC – Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques (deuxième édition), Secrétariat EURACHEM, BAM, Berlin, 2000. Le guide peut être téléchargé gratuitement à l'adresse suivante: <http://www.eurachem.ul.pt/>
3. « Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method Performance Studies », ed. W. Horwitz, *Pure Appl. Chem.*, 1995, 67, 331-343.
4. « Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure », Genève, 1994, ISO 5725, Éditions précédentes: 1981 et 1986.

NOTES EXPLICATIVES

1 Qu'est-ce que l'incertitude de mesure?

On ne se rend pas toujours compte du fait que les résultats d'analyse sont variables, et de l'ampleur que cette variabilité peut assumer, particulièrement lorsqu'il s'agit de déterminer de faibles concentrations d'un mesurande (c'est-à-dire les niveaux ppb). Comme il est énoncé dans les directives du Codex, « la plupart des résultats d'analyses quantitatives prennent la forme de " $a \pm 2u$ ou $a \pm U$ ", où " a " est la meilleure estimation de la valeur vraie de la concentration du mesurande (le résultat analytique), " u " est l'incertitude type à un niveau de confiance de 68 pour cent et " U " (égal à $2u$) est l'incertitude élargie à un niveau de confiance de 95 pour cent. La fourchette " $a \pm 2u$ " représente un niveau de confiance de 95 pour cent dans lequel la vraie valeur serait trouvée. La valeur de " U " ou de " $2u$ " est celle qui est normalement utilisée et indiquée par les analystes; elle est dénommée en général "incertitude de mesure" et peut être estimée de différentes manières ».

Lorsqu'il s'agit d'analyser des produits alimentaires, on utilise la probabilité de 95 pour cent (soit $2u$) (approximativement) pour calculer l'incertitude élargie. D'autres secteurs peuvent indiquer une probabilité différente.

Aussi peut-on considérer l'incertitude de mesure comme la variabilité accompagnant les résultats communiqués qui est quantifiée comme la valeur « U » lorsqu'on considère l'incertitude élargie et dans laquelle le résultat « vrai » devrait se situer.

2 L'incertitude de mesure doit-elle être estimée dans le Codex?

Oui, l'une des exigences de la Norme pour les accréditations, ISO/IEC 17025:2005 adoptée par le Codex par référence, est que l'incertitude de mesure d'un résultat sera estimée et puis mise à disposition, si ainsi demandée. La Commission du Codex Alimentarius a élaboré des Directives (CAC/GL 27-1997) qui exigent que les laboratoires intéressés à l'importation/exportation de denrées alimentaires se conforment aux critères généraux énoncés dans ISO/IEC 17025. Étant donné que le Codex s'occupe de marchandises faisant l'objet d'un commerce international, une telle demande sera probablement présentée.

3 L'incertitude de mesure est-elle due à la fois à l'échantillonnage et à l'analyse?

L'incertitude de mesure s'applique à l'ensemble du processus de mesure. Toutefois, les présentes orientations concernent uniquement l'incertitude de mesure de l'analyse.

Dans de nombreux cas, l'incertitude de l'échantillonnage est aussi importante, sinon plus, que l'incertitude de mesure analytique. L'incertitude de l'échantillonnage est souvent le facteur primordial dans les procédures d'évaluation de la conformité. Les procédures d'échantillonnage présentées dans les Directives générales sur l'échantillonnage sont conçues pour prendre en compte l'incertitude de l'échantillonnage.

4 Quel est le rapport entre l'incertitude de mesure, le résultat analytique et la méthode appliquée pour obtenir le résultat?

L'incertitude des résultats des essais n'est pas associée à la méthode d'analyse. Cependant les estimations des caractéristiques de performance analytique obtenues au cours de la validation et/ou du contrôle de qualité d'une méthode peuvent être utilisées pour estimer l'incertitude d'un résultat dans certaines situations. La différenciation entre l'incertitude de mesure associée au résultat et la précision obtenue durant la validation de la méthode n'est pas toujours prise en compte. En conséquence, la précision démontrée pour une méthode validée (l'écart type de répétabilité et de reproductibilité) ne peut pas être utilisée comme la seule estimation de la mesure d'incertitude sans qualification. En particulier, d'autres facteurs comme l'incertitude associée au biais, à l'effet de la matrice et à la compétence du laboratoire entrent aussi en ligne de compte.

5 Procédures permettant d'estimer l'incertitude de mesure

Il existe de nombreuses procédures pour estimer l'incertitude de mesure d'un résultat. Les directives du Codex ne recommandent pas d'approche particulière, mais il est important que, quelle que soit l'approche utilisée, la procédure soit scientifiquement crédible. On ne peut pas dire qu'une méthode soit meilleure qu'une autre, pourvu que la procédure utilisée soit appropriée et crédible – c'est-à-dire qu'il n'y a pas de « hiérarchie » des procédures.

En général, les procédures s'appuient sur une approche composante par composante (« approche du bas vers le haut ») ou sur une approche du haut vers le bas à l'aide de données d'essais interlaboratoires, d'études d'aptitude, d'études de validation ou d'échantillons de contrôle de qualité interlaboratoires, ou une combinaison de ces données.

Les Directives du Codex pour l'évaluation des compétences des laboratoires d'essais chargés du contrôle des importations et des exportations de denrées alimentaires (CAC/GL 27-1997) prescrivent d'utiliser des méthodes validées et il est habituellement plus rentable d'utiliser des données provenant des études pour la validation des méthodes que d'utiliser une autre approche (c'est-à-dire l'approche composante par composante).

Les utilisateurs de données de validation devraient noter que les sources d'incertitude qui ne sont pas prises en compte dans les études de validation, ou ne le sont que partiellement, sont notamment³:

- l'échantillonnage
- le prétraitement
- le biais de la méthode
- les variations des conditions
- les modifications de la matrice de l'échantillon
- l'imprécision dans l'estimation du biais de la méthode ou du biais du laboratoire

Pour des méthodes utilisées dans leurs domaines d'application spécifique, lorsque l'étape d'examen a montré que toutes les sources identifiées ont été incluses dans l'étude de validation ou lorsque les contributions d'autres sources résiduelles se sont révélées négligeables, l'écart type de la reproductibilité s_R , ajusté si nécessaire en fonction de la concentration, peut être utilisé comme incertitude type composée.

De nouvelles procédures pour l'estimation de l'incertitude de mesure sont en cours d'élaboration et, vu la situation changeante, de nouvelles recommandations seront formulées sur les procédures acceptables. Il est probable que des procédures seront mises au point, fondées sur les résultats obtenus grâce à la participation, par exemple, à des programmes d'essais d'aptitude.

6 Aspects à prendre en considération lors de l'estimation de l'incertitude de mesure dans le contexte du Codex

Il importe que l'estimation de l'incertitude de mesure qui est exigée n'impose pas une charge de travail supplémentaire inutile aux laboratoires.

Quant à la procédure à utiliser pour estimer l'incertitude de mesure dans le contexte du Codex, il importe de reconnaître que le Codex a adopté plusieurs mesures officielles relatives à l'assurance de la qualité qui doivent être appliquées par les laboratoires de contrôle. En particulier, ces laboratoires doivent:

³ EURACHEM/CITAC Guide on the Use of uncertainty information in compliance assessment – Secrétariat EURACHEM, BAM, Berlin, 2007. Le guide (en anglais) peut être téléchargé gratuitement à l'adresse suivante: <http://www.eurachem.org/>.

- être en conformité avec une norme internationalement reconnue (maintenant avec la norme ISO/IEC 17025:2005); cette conformité est facilitée par l'utilisation de procédures de contrôle interne de la qualité;
- participer à des programmes d'essais d'aptitude; et
- utiliser des méthodes validées.

Il est essentiel que l'information fournie pour répondre à ces exigences soit utilisée par les laboratoires lorsqu'ils estiment leurs incertitudes de mesure, et ce afin d'éviter un travail inutile. Dans le Codex qui insiste particulièrement sur l'emploi de méthodes d'analyse « validées », c'est-à-dire des méthodes qui ont été validées par des essais interlaboratoires, l'information fournie par ces essais peut être utilisée dans de nombreuses situations.

En outre, l'information dérivée de procédures de contrôle interne de la qualité peut aussi être utilisée pour estimer les incertitudes dans certaines situations.

Cette section souligne à nouveau que pour l'analyste, il est important d'éviter un chevauchement des travaux.

7 Valeurs des estimations de l'incertitude de mesure

Les analystes n'approuvent pas toujours la fourniture d'informations sur les valeurs prévues des estimations de l'incertitude de mesure. Néanmoins, les utilisateurs de données analytiques et les clients des laboratoires produisant ces données demandent souvent des informations sur le niveau d'incertitude qui peut être attendue des résultats des tests. Ils craignent que certains laboratoires sous-estiment l'ampleur de leurs incertitudes et communiquent à leurs clients des incertitudes trop faibles peu réalistes.

Pour des analyses chimiques, en utilisant les valeurs de s_R provenant d'essais interlaboratoires, il ne serait pas déraisonnable de prévoir que les incertitudes (élargies) signalées par les laboratoires soient de l'ordre suivant:

Concentration nominale	Incertitude élargie type	Fourchette de concentrations prévue*
100 g/100 g	4 %	96 à 104 g/100 g
10 g/100 g	5 %	9,5 à 10,5 g/100 g
1 g/100 g	8 %	0,92 à 1,08 g/100 g
1 g/kg	11 %	0,89 à 1,11 g/kg
100 mg/kg	16 %	84 à 116 mg/kg
10 mg/kg	22 %	7,8 à 12,2 mg/kg
1 mg/kg	32 %	0,68 à 1,32 mg/kg
< 100 µg/kg	44 %	0,56 x concentration à 1,44 x concentration µg/kg

* cela signifie effectivement que les valeurs se situant dans ces fourchettes peuvent être considérées comme étant de la même catégorie analytique.

On peut s'attendre à ce que les incertitudes de mesure communiquées par tous les laboratoires ne dépasseront pas la valeur de s_R estimé à la concentration étudiée si le laboratoire est dans un « contrôle analytique ». Les laboratoires très expérimentés effectuant régulièrement toutes sortes d'analyses devraient obtenir des valeurs inférieures aux valeurs indiquées ci-dessus.

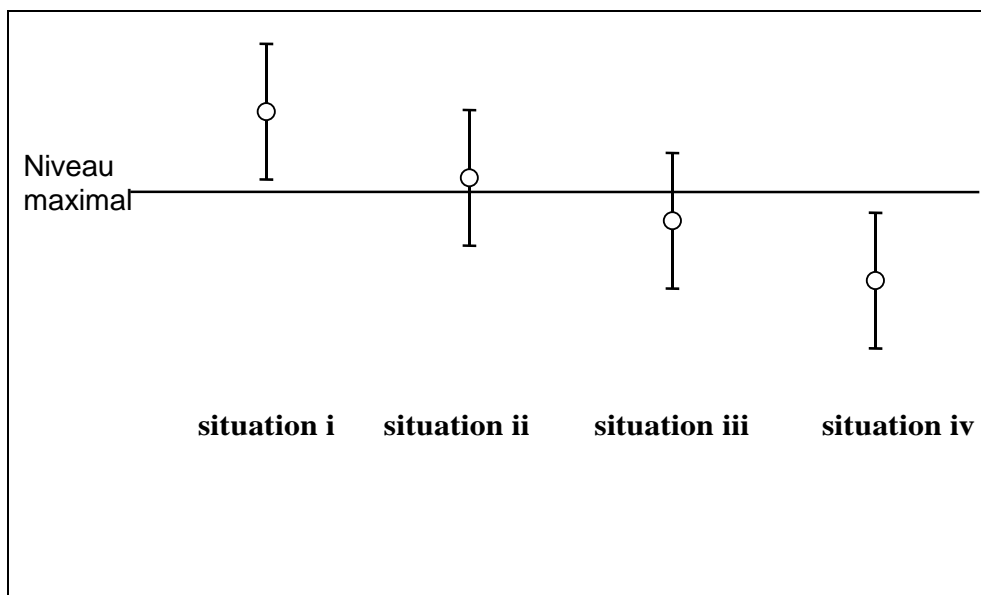
8 Rapports entre les résultats analytiques, l'incertitude de mesure et les facteurs de récupération

La présente section entend montrer l'importance des résultats d'analyse et de l'incertitude de mesure et de la récupération qui y sont associées.

8.1 Incertitude de mesure

Il importe de prendre en compte l'incertitude de mesure lorsqu'il s'agit de décider si un échantillon répond à la spécification. Cette exigence peut ne pas s'appliquer dans des situations où il existe un danger direct pour la santé. L'importance d'une telle exigence est illustrée dans le diagramme ci-après qui prend l'exemple du cas le plus simple où les décisions sont prises en fonction d'un échantillon pour essai unique.

Dans l'exemple présenté ici le résultat du test est comparé à la spécification concernant un niveau maximal. L'exemple illustre comment le concept de l'incertitude de mesure doit être pris en compte quand on interprète les résultats analytiques relatifs à un échantillon soumis à l'essai.



Ce diagramme montre qu'il est important de définir des directives précises pour permettre une interprétation sans équivoque des résultats analytiques au regard des incertitudes de mesure.

Situation i

Le résultat analytique avec l'incertitude de mesure élargie dépasse le niveau maximal. Le résultat indique que l'analyte mesuré dans l'échantillon d'essai est au-dessus de la spécification.

Situation ii

Le résultat analytique dépasse le niveau maximal de moins que l'incertitude de mesure élargie.

Situation iii

Le résultat analytique est inférieur au niveau maximal de moins que l'incertitude de mesure élargie.

Situation iv

Le résultat analytique est inférieur au niveau maximal de plus que l'incertitude de mesure élargie.

82 Récupération

La Commission du Codex Alimentarius a adopté les Directives de l'IUPAC sur l'utilisation des informations sur la récupération par référence (voir CAC/GL 37-2001).

Les résultats analytiques seront exprimés sur une base corrigée pour la récupération, le cas échéant, et toute correction devra être signalée.

Lorsqu'un résultat a été corrigé pour la récupération, la méthode utilisée pour tenir compte de la récupération doit être indiquée. Le taux de récupération doit être signalé chaque fois que possible. L'incertitude de mesure doit comprendre l'incertitude associée à la correction pour récupération ou bien être citée en même temps que la récupération constatée.

Lors de l'élaboration de normes, il conviendra d'indiquer si le résultat obtenu par une méthode utilisée pour l'analyse dans le cadre de contrôles de conformité sera donné ou non sur une base corrigée pour la récupération.

9 Références utiles

Ces références sont fournies pour information seulement.

Guides pour l'estimation de l'incertitude de mesure

Guide 98, Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM) ISO, Genève (1995)

Guide EURACHEM/CITAC – Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques (deuxième édition), EURACHEM 2000. Le guide peut être téléchargé gratuitement à l'adresse suivante: <http://www.eurachem.org/>

Analytical Methods Committee of the Royal Society of Chemistry « Uncertainty of Measurement - Implications of its use in *Analytical Science* », *Analyst*, 1995, **120** (9), 2303-230.

ISO 21748:2010 Lignes directrices relatives à l'utilisation d'estimations de la répétitivité, de la reproductibilité et de la justesse dans l'évaluation de l'incertitude de mesure, ISO, Genève (2010).

NIST Technical note 1297 (Edition 1994): « Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results ».

NMKL Procedure No. 5, 2ème édition (2003): « Estimation and Expression of Measurement Uncertainty in Chemical Analysis ».

UKAS (United Kingdom Accreditation Service) 2000 The Expression of Uncertainty in Testing Edition 1, UKAS Publication ref: LAB 12.

Eurolab technical Report No. 1/2007. Measurement Uncertainty Revisited: Alternative Approaches to Uncertainty Evaluation. Peut être téléchargé gratuitement à l'adresse suivante www.eurolab.org.

Nordtest report TR 537. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. Peut être téléchargé gratuitement à l'adresse suivante www.nordtest.org (ce manuel est destiné aux analyses environnementales, mais les approches et les exemples présentés s'appliquent aux résultats des tests sur les produits d'alimentation humaine et animale).

Procédures pour la validation des méthodes d'analyse et de la performance des méthodes

« Precision of Test Methods », Genève, 1994, ISO 5725, les éditions précédentes ont été publiées en 1981 et en 1986 (non adopté par le Codex).

« Protocole recommandé pour la conception, la conduite et l'interprétation des études de performance des méthodes », éd. W. Horwitz, *Pure Appl. Chem.*, 1995, 67, 33 1-343 (adopté par le Codex).

Décision de la Commission européenne 2002/657/EC portant modalités d'application de la Directive du Conseil 96/23/EC en ce qui concerne les performances des méthodes d'analyse et l'interprétation des résultats, Journal officiel Commission européenne, L221 (2002) 8-36.

Validation of Chemical Analytical Methods. NMKL Procedure No 4, 4^{ème} version, 2010.

Accréditation etc.

ISO/IEC 17025:2005, Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais, ISO, Genève (2005).

EURACHEM Guidance Document No. 1/WELAC Guidance No. WGD 2: « Accreditation for Chemical Laboratories: Guidance on the Interpretation of the EN 45000 series of Standards and ISO/IEC Guide 25 ».

Z., Ben-David, H., Mates, A. 2001 Proficiency testing as tool for ISO 17025 implementation in National Public Health Laboratory: a mean for improving efficiency. Accreditation & Quality Assurance, **6**: 190-194

NMKL Procedure N° 3 (1996) « Control charts and control samples in the internal quality control in chemical food laboratories » Örnemark, U., Boley, N., Saeed, K., van Berkel, P.M., Schmidt, R., Noble, M., Mäkinen, I., Keinänen, M., Uldall, A., Steensland, H., Van der Veen, A., Tholen, D. W., Golze, M., Christensen, J.M., De Bièvre, P., De Leer, W. B (ed). 2001.

Proficiency testing in analytical chemistry, microbiology, and laboratory medicine – working group discussions on current status, problems, and future directions. Accreditation & Quality Assurance, **6**: 140-146.

Conformité

EURACHEM/CITAC Guide on the Use of uncertainty information in compliance assessment - EURACHEM, 2007. Le guide (en anglais) peut être téléchargé gratuitement à l'adresse suivante: <http://www.eurachem.org/>.

Terminologie

ISO (Deuxième édition, 1993) VIM « Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie », Genève.

ISO Guide 99, Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie, troisième édition, VIM3, ISO, Genève (2008).