



**PROGRAMME MIXTE FAO/OMS SUR LES NORMES ALIMENTAIRES
COMITÉ DU CODEX SUR LES MÉTHODES D'ANALYSE ET D'ÉCHANTILLONNAGE**

Quarantième session

Budapest (Hongrie), 27 - 31 mai 2019

RÉVISION DES DIRECTIVES SUR L'INCERTITUDE DE MESURE (CXS 54 - 2004)

(Rédigé par le GTe dirigé par l'Allemagne)

Les membres et observateurs du Codex ayant l'intention de soumettre des commentaires à ce projet de document sont invités à le faire comme indiqué dans le document CL 2019/16-MAS disponible sur le site Codex/lettres circulaires:

<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/resources/circular-letters/en/>.

Proposition de nouveaux travaux

1. Lors de la trente-neuvième session du Comité du Codex sur les méthodes d'analyse et d'échantillonnage (CCMAS) (2018), il a été convenu d'entamer de nouveaux travaux sur la révision des directives sur l'incertitude de mesure (CXS 54-2004) et qu'un groupe de travail électronique (GTe) dirigé par l'Allemagne réviserait ces directives.¹
2. Les nouveaux travaux ont été approuvés par la Commission du Codex Alimentarius (CAC) (juillet 2018).²
3. Ce rapport reflète la finalité et les objectifs de la modification des *Directives sur l'incertitude de mesure* (CXS 54-2004). Il résume également les travaux du groupe de travail électronique après sa formation après la trente-huitième session du CCMAS afin d'identifier les améliorations et de proposer des modifications.

Contexte

4. Dès la trente-troisième session du CCMAS (2010), beaucoup de temps a été consacré à la discussion de modifications afin d'obtenir un projet révisé pouvant servir de base aux améliorations possibles. La révision des directives découle des demandes d'explications plus détaillées concernant l'impact de l'incertitude de mesure sur les résultats d'essais analytiques, les procédures d'échantillonnage, l'évaluation des lots et son rôle dans l'évaluation de la conformité. Certains membres ont jugé nécessaire de préciser pourquoi l'incertitude de mesure était importante, quelle pouvait être l'influence de l'incertitude de mesure sur les prises de décision ainsi que son rôle dans l'évaluation de la conformité d'un échantillon d'essai analytique particulier.
5. Lors de la trente-neuvième session du CCMAS, il a été généralement admis que les directives devaient être révisées afin d'améliorer et de préciser leur contenu. Les directives ne devaient pas s'occuper de la manière comment l'incertitude de mesure pouvait influencer les processus de prise de décision concernant l'évaluation de la conformité. Selon certains avis exprimés l'évaluation de la conformité et l'utilisation de l'incertitude des résultats analytiques devaient rester du ressort des gouvernements nationaux ou des accords entre partenaires commerciaux. Il a été noté en plus que cet aspect n'était pas traité par la version actuelle de CXG 54-2004 et que les *Principes pour l'utilisation de l'échantillonnage et des essais dans le commerce alimentaire international* (CXG 83-2013) déclaraient que « *Le pays exportateur et le pays importateur devraient convenir de la manière dont l'incertitude de mesure analytique est prise en compte lors de l'évaluation de la conformité d'une mesure par rapport à une limite légale.* »
6. Le CCMAS a constaté que l'incertitude de mesure pour les besoins des directives comprenaient des échantillons de laboratoire uniquement et qu'elle ne porterait que sur l'incertitude des résultats d'essais analytiques des échantillons de laboratoire, y compris le sous-échantillonnage. L'incertitude de mesure

¹ REP18/MAS, par. 61 et Appendice IV

² REP18/CAC, par. 66 et Appendice VI

concernant l'échantillonnage serait traitée dans le cadre des travaux sur la révision des *Directives générales sur l'échantillonnage* (CXG 50 - 2004).

7. Le Comité est convenu que la version révisée de CXG 54-2004 traite des aspects généraux de l'incertitude de mesure et illustre, sans recommandation, au sujet de l'évaluation des lots :

(i) l'utilisation de l'incertitude de mesure dans l'interprétation des résultats de mesure.

(ii) le rapport entre l'incertitude de mesure et les plans d'échantillonnage (particuliers).

8. Il a été noté en plus qu'un document d'information comprenant des exemples servira comme soutien à la révision de CXG 54-2004. L'intention initiale était de garder les directives aussi simples que possible. L'ajout d'une grande quantité de textes et d'exemples sur la manière de calculer l'incertitude de mesure dans des situations diverses surchargerait les directives révisées et pourrait aller à l'encontre de l'objectif initial.

9. On pourrait discuter de l'opportunité d'élargir l'étendue de CXG 54-2004 pour une utilisation pratique, contenant davantage que des aspects généraux sur l'incertitude de mesure, comme cela a été fait dans les *Directives générales sur l'échantillonnage* (CXG 50-2004) pour les plans d'échantillonnage et les *Directives sur l'estimation de l'incertitude des résultats* (CXG-59-2006) pour l'incertitude de mesure dans l'analyse des pesticides. Dans tous les cas, il a été convenu d'éviter tout chevauchement avec CXG 59-2006.

LES TRAVAUX DU GTe

10. Le groupe de travail électronique (GTe) présidé par l'Allemagne et travaillant en anglais a été créé pour élaborer l'avant-projet des Directives révisées à soumettre à la quarantième session du CCMAS.

11. L'Allemagne a officiellement invité les membres et les observateurs à participer au GTe «Révision des Directives sur l'incertitude de mesure» (CCMAS-GL-mu) via une plate-forme électronique, mis à disposition par le Secrétariat du Codex. L'invitation a été envoyée en juillet 2018. Le GTe avait 43 membres. La liste des participants est jointe en Appendice III.

12. En novembre 2018, des documents ont été préparés et fournis via la plate-forme électronique, invitant les membres du GTe à faire des commentaires.

Principaux aspects traités dans la version révisée de CXG 54-2004

13. Les principaux aspects à traiter dans la version révisée de CXG 54-2004 et dans le document d'information de soutien sont les suivants:

- Une version de CXG 54-2004 mise à jour, complète, simple à utiliser et comprise par les comités de produits du Codex. Elle comprend une combinaison prioritaire d'améliorations générales et techniques.
- Elle traite des aspects généraux de l'incertitude de mesure.
- l'incertitude de mesure pour ne comprend que des échantillons de laboratoire et elle ne porte que sur l'incertitude des résultats des échantillons d'essais de laboratoire, y compris le sous-échantillonnage.
- Pour une meilleure compréhension, un chapitre supplémentaire sur la définition du «mesurande», de l'«erreur de mesure», de la «véracité», de la «précision», de l'«exactitude» et de l'«incertitude de mesure» a été ajoutée.
- Illustrer l'utilisation de l'incertitude de mesure dans l'interprétation des résultats de mesure.
- Illustrer le rapport entre l'incertitude de mesure et les plans d'échantillonnage (particuliers).
- Un document d'information séparé contient des exemples au soutien de CXG 54-2004.

Résumé des principaux changements

14. Onze membres³ ont formulé des commentaires sur le projet de CXG 54-2004

15. Au total, 186 commentaires ont été reçus; 63 commentaires techniques (te), 55 commentaires éditoriaux (ed) et le reste était des commentaires généraux (ge) et des propositions.

16. Le président du groupe de travail électronique remercie explicitement tous les membres qui ont commenté de manière critique le projet de CXG 54-2004 et qui ont formulé des idées et des recommandations substantielles et fondamentales conduisant à la révision complète du premier projet. Tous les commentaires ont été pris en compte et ont été inclus dans le texte (Appendice I) autant que possible, pour autant qu'ils soient corrects et pertinents.

³ Australie, Canada, Honduras, l'Inde, le Japon, les Pays-Bas, la Nouvelle-Zélande, la Norvège, la Suisse, le Royaume-Uni et le BIPM

- Le premier projet de CXG 54-2004 envoyé en novembre 2018 a été complètement remanié.
- L'introduction et le champ d'application ont été reformulés et le contenu modifié.
- Le chapitre "Utilisation des Directives" a été supprimé.
- Le chapitre "Terminologie" a été supprimé. une version modifiée a été rédigée en référence aux normes ou directives ISO respectives ou, pour plus de commodité, elle est disponible dans le projet même dans les cas où les auteurs étaient d'avis que les termes étaient très importants ou critiques dans le contexte du projet.
- La plupart des Figures ont été supprimées car elles pouvaient s'avérer trompeuses, non pertinentes ou erronées; une Figure est restée.
- Un chapitre intitulé «Généralités» a été inclus et traite des principaux aspects de l'incertitude de mesure.
- Les «sources d'incertitude» ont été reformulées en «composants d'incertitude».
- Le chapitre «Procédures permettant d'estimer l'incertitude de mesure» a été révisé.
- Le chapitre «Utilisation des résultats analytiques: plans d'échantillonnage...» a été révisé. Il a été souligné que ces Directives, et en particulier ce chapitre, ne traitait pas de l'évaluation de la conformité, mais insistait exclusivement sur le fait que l'incertitude de la mesure avait une incidence sur l'interprétation du résultat et que les partenaires commerciaux concernés devaient se mettre d'accord sur la manière de le prendre en compte.
- Les exemples ont été partiellement corrigés en fonction des commentaires.
- Un exemple traitant de l'échantillonnage par attributs a été supprimé.
- Les deux autres exemples sont surlignés en jaune afin d'indiquer qu'il faut décider s'ils doivent ou non être inclus dans le projet.
- La «Bibliographie» a été révisée.

Résumé des principaux changements pour le document d'information:

17. Après le premier tour de commentaire le document d'information (Appendice II) n'a plus été édité. Après le premier tour de commentaires représentant 186 commentaires le projet de CXG 54-2004 a été fondamentalement révisé, de sorte que le contenu a considérablement changé. D'une part, ce processus a pris beaucoup de temps et, d'autre part, le document d'information doit être adapté aux modifications apportées au projet de CXG 54-2004. Par conséquent, on doit d'abord examiner si le document CXG 54-2004 dans sa forme actuelle peut être accepté avant de poursuivre les travaux sur le document d'information.

Résumé et conclusion

18. Les nouveaux travaux proposés ont pour objet de réviser et de modifier à nouveau le document CXG 54-2004, Directives sur l'incertitude de mesure. Cela tenait au fait que l'incertitude de mesure des résultats des essais analytiques avait une incidence sur la prise de décisions et l'évaluation de la conformité.

19. Dans l'affectation actuelle des tâches (REP18/MAS), il a été convenu que l'incertitude de mesure concerne les échantillons de laboratoire. Le projet de directives ne concerne pas les incertitudes obtenues par l'échantillonnage et l'homogénéité du lot).

20. Le projet de directives ne donne pas d'instructions sur l'évaluation de la conformité. Il explique comment l'incertitude de mesure peut avoir une influence sur l'interprétation du résultat et il se reporte aux partenaires commerciaux concernant l'évaluation de la conformité.

Autres points de discussion

21. Les points suivants pourraient être discutés:

- Les deux exemples d'échantillonnage pour acceptation devraient-ils faire partie des directives?
- La Figure 1 (ancienne Figure 5) devrait-elle faire partie des directives?
- Lors de la révision du premier projet, la complexité du processus de prise de décision devenait de plus en plus évidente. De plus, la norme ISO 17025 attache une grande importance au processus de prise de décision. Elle exige que les règles de décision appliquées dans l'évaluation de la conformité reposent sur l'incertitude de mesure et d'échantillonnage. Par conséquent, il serait peut-être raisonnable de penser à une directive expliquant les différentes normes, directives et publications ISO.

- Il convient d'examiner si une version adaptée de GL 59, chapitre 4 pourrait être incluse dans le document GL 54.

Recommandations

22. Le Comité est invité :

- à examiner le projet de directives proposé tel qu'il figure à l'Appendice I; et
- à continuer à examiner les points soulevés au paragraphe 21 ci-dessus.

APPENDICE I**PROJET DE RÉVISION DES DIRECTIVES SUR L'INCERTITUDE DE MESURE (CAC/GL 54 – 2004)**

(pour commentaires à l'étape 3 par CL 2019/16-MAS)

Introduction

1. Les résultats des mesures analytiques du contrôle des aliments sont utilisés pour déterminer si les produits alimentaires répondent aux spécifications pertinentes. L'exactitude des résultats de mesure est affectée par divers éléments d'erreurs et il est important de s'assurer que ces erreurs sont correctement prises en compte dans l'évaluation de la conformité. Comme la valeur vraie de la quantité en passe d'être mesurée est inconnue, les erreurs ne peuvent pas être connues avec précision. L'accent est donc mis sur l'évaluation de l'incertitude concernant un résultat de mesure. Tous les résultats de mesure ont une incertitude associée; la non estimation de l'incertitude de mesure ne signifie pas qu'il n'y a pas d'incertitude. En conséquence, l'incertitude de mesure est d'une importance capitale pour la vérification de la conformité à la réglementation et la prise de décision qui la suit. Il convient de noter que, dans cette directive, l'incertitude de l'échantillonnage n'est pas incluse.

2. La Commission du Codex Alimentarius a élaboré des *Directives relatives à l'évaluation de la compétence des laboratoires impliqués dans le contrôle des importations et des exportations de denrées alimentaires* (CXG 27-1997). Elles recommandent aux laboratoires impliqués dans le contrôle des denrées alimentaires pour l'importation / l'exportation d'adopter les critères généraux énoncés dans l'ISO/IEC 17025 [1]. Cette norme exige qu'au cas où il est nécessaire pour l'interprétation des résultats d'essais et, le cas échéant, l'incertitude de mesure soit incluse dans le rapport d'essai. La norme ISO/IEC 17025 exige également que l'incertitude de mesure et son niveau de confiance soient mis à la disposition de l'utilisateur des résultats (client) , sur demande. En plus elle exige que les règles de décision appliquées dans l'évaluation de la conformité reposent sur l'incertitude de mesure et d'échantillonnage. L'utilisation de l'incertitude de mesure dans l'établissement des règles de décision doit être documentée. En résumé, la norme ISO/IEC 17025 exige que des informations concernant l'incertitude de mesure soient fournies dans les rapports d'essai dans la mesure où elles sont pertinentes pour la validité ou l'application des résultats d'essai, en réponse à la demande du client ou lorsque l'incertitude a une incidence sur la conformité à une limite de spécification.

Champ d'application

3. Ces directives traitent des aspects généraux de l'incertitude de mesure pour l'analyse quantitative, elles contiennent des définitions de l'incertitude de mesure et de la terminologie associée et elles précisent le rôle de l'incertitude de mesure dans l'interprétation des résultats d'essai et la relation entre l'incertitude de mesure et les plans d'échantillonnage. Ces directives ne traitent pas du composant d'incertitude associé à l'échantillonnage et elles se concentrent sur les incidences de l'incertitude liées au fait d'obtenir un échantillon d'essai à partir d'un échantillon de laboratoire, en procédant à une prise d'essai sur un échantillon pour essai (c'est-à-dire les erreurs dues à l'hétérogénéité.¹ entre les prises d'essai) et l'analyse d'une prise d'essai en laboratoire.

4. Bien que le rôle de l'analyse chimique dans le contrôle des denrées alimentaires implique souvent des résultats de mesure d'analyse *quantitative*, les résultats *qualitatifs* sont également pertinents. Pour l'estimation de l'incertitude de mesure associée aux résultats qualitatifs, une approche différente de celle utilisée pour les résultats quantitatifs devrait être appliquée, par exemple [3]

Condition préalables

5. Les laboratoires qui effectuent des mesures d'analyse chimique doivent disposer de procédures d'assurance qualité efficaces (personnel correctement formé, entretien du matériel, étalonnage de l'équipement, normes et matériaux de référence, documentation, participation à des tests de compétence,

¹ L'hétérogénéité entre les prises d'essai comprend l'erreur fondamentale d'échantillonnage - également appelée variabilité fondamentale - c'est-à-dire la variabilité entre les prises d'essai qui demeure même avec le meilleur niveau d'homogénéisation possible. La variabilité fondamentale a un effet dominant sur la variabilité totale lorsque le «composé cible» est principalement situé dans une fraction spécifique des particules (il existe un faible nombre de particules avec des concentrations relativement élevées du composé cible). La variabilité fondamentale peut être réduite en augmentant la masse des prises d'essai.

fiches de contrôle de la qualité, etc.), qui peuvent être utilisés pour l'évaluation de l'incertitude de mesure. En outre, il est recommandé de disposer de connaissances statistiques suffisantes, de la part du personnel qualifié ou par moyen de consultants externes, afin de garantir l'application correcte des méthodes statistiques, des formules mathématiques et des règles de décision, ainsi que le respect des critères de risques du producteur et du consommateur. Pour des exemples et des explications des règles de décision voir ISO 10576 [4] et JCGM 106: 2012 [5].

Termes et définitions

6. Aux fins des présentes directives, les termes et définitions des documents suivants s'appliquent.

7. Directives sur la terminologie analytique (CXG 72-2009)

JCGM 200: 2012 Vocabulaire international de métrologie - Concepts de base et généraux et termes associés (VIM)

ISO 3534-1: 2006 Statistiques - Vocabulaire et symboles - Partie 1: Termes statistiques généraux et termes utilisés en probabilité

ISO 3534-2: 2006 Statistiques - Vocabulaire et symboles - Partie 2: Statistiques appliquées

ISO 2859-1: 2014 Procédures d'échantillonnage pour les contrôles par attributs - Partie 1: Plans d'échantillonnage indexés par le niveau de qualité acceptable (NQA) pour l'inspection par lot individuel

ISO 3951-1: 2016 Procédures d'échantillonnage pour les contrôles par attributs - Partie 1: Spécification de plans d'échantillonnage uniques indexés par le niveau de qualité acceptable (NQA) pour l'inspection par lot individuel pour une caractéristique de qualité unique et un NQA unique

ISO 6498: 2012 Aliments pour animaux - Directives pour la préparation des échantillons ISO 10725: 2000 Plans et procédures d'échantillonnage pour acceptation en vue de l'inspection de matériaux en vrac

8. Pour faciliter l'utilisation du document, les définitions suivantes sont fournies ci-après:

échantillon de laboratoire

échantillon tel que préparé (à partir du lot) pour envoi au laboratoire et destiné au contrôle ou aux essais

échantillon d'essai

sous-échantillon ou échantillon préparé à partir de l'échantillon de laboratoire et à partir duquel des prises d'essai seront prélevées

prise d'essai

quantité de matériel prélevé sur l'échantillon d'essai (ou sur l'échantillon de laboratoire si les deux sont identiques)

[SOURCE: ISO 6498:2012]

contrôle par variables

contrôle effectué en mesurant l'ampleur d'une caractéristique d'un élément

[SOURCE: ISO 3951-1:2016]

lot

quantité déterminée d'un produit, matériau ou service spécifique, groupés ensemble

échantillon

un ensemble d'un ou de plusieurs éléments tirés d'un lot et destinés à fournir des informations sur le lot

élément

ce qui peut être décrit et considéré individuellement

taille de l'échantillon

nombre d'éléments dans l'échantillon

plans d'échantillonnage

combinaison de taille(s) d'échantillon à utiliser et critères d'acceptabilité des lots associés

[SOURCE: ISO 2859-1:2014]

prélèvement élémentaire

quantité de matériau en vrac prise en une seule action par un dispositif de prélèvement

échantillon composite**agrégation de deux ou plusieurs prélèvements élémentaires provenant d'un lot pour le contrôle du lot**

[SOURCE: ISO 10725:2000]

Considérations de caractère général

9. Lorsqu'une mesure est effectuée, il est généralement supposé qu'il existe une «valeur vraie» de la quantité en passe d'être mesurée. Cependant, cette valeur vraie est inconnue et n'est donc disponible que comme valeur de référence ou comme valeur vraie conventionnelle. Pour cette raison, l'erreur de mesure ne peut être estimée de manière fiable et l'accent est mis sur l'évaluation de l'incertitude de mesure. L'incertitude de mesure est exprimée comme un intervalle dans lequel se situeront les valeurs pouvant être raisonnablement attribuées à la quantité mesurée. Il est supposé que toute correction de biais nécessaire a été correctement effectuée. Étant donné que tous les résultats de mesure sont sujets à erreur, les laboratoires doivent estimer et, si nécessaire, signaler l'incertitude de mesure associée à chaque résultat.

10. Les mesures sont affectées par de nombreuses influences - par exemple les effets résultant des changements de température, de pression, d'humidité ou du jugement de l'analyste. Ces erreurs peuvent être classées comme *systématiques* ou *aléatoires*. Le terme biais est souvent utilisé pour désigner une erreur systématique. Même si tous les composants d'erreur *systématique* pouvaient être évalués et corrigés, les résultats de mesure resteraient sujets à des erreurs aléatoires non corrigibles, conduisant à une plage d'incertitude. Un exemple de la manière dont une erreur aléatoire se manifeste est la dispersion des résultats de mesure observée lorsque les mesures sont effectuées dans un laboratoire dans des conditions presque identiques, à savoir dans des conditions de répétabilité. Les composants individuels de l'incertitude de mesure doivent être identifiés et quantifiés, en particulier la répétabilité et les biais. Certains de ces composants peuvent être évalués à partir de la distribution statistique d'une série de résultats de mesure et caractérisés par des écarts types. Les autres composants, qui peuvent également être caractérisés par des écarts types, sont évalués sur la base d'hypothèses de répartition dérivées de l'expérience ou d'autres informations. Tous les composants de l'incertitude, y compris ceux résultant d'effets systématiques tels que l'incertitude des corrections de biais et des normes de référence, contribuent à la dispersion.

11. Il est important de noter que le temps et les ressources financières ne permettent pas l'évaluation et la correction de toutes les erreurs de mesure. Pour cette raison, l'accent est mis sur l'identification et l'évaluation des composants *principaux* de l'incertitude de mesure.

Les composants d'incertitude

12. Lors de la réalisation d'une mesure, il est important de prendre en compte tous les composants possibles de l'incertitude susceptibles d'influer sur le résultat de la mesure. Les composants d'incertitude typiques comprennent les effets associés à l'équipement en instruments, à l'analyste, aux matrices d'échantillon, à la méthode, à l'étalonnage, à la durée et à l'environnement. Ces sources peuvent ne pas être indépendantes, auquel cas les corrélations respectives doivent être prises en compte dans la corbeille d'incertitude, c'est-à-dire dans le calcul de l'incertitude totale. De plus, dans certaines circonstances, l'effet associé à un composant particulier de l'incertitude peut évoluer dans le temps, ce qui peut nécessiter une nouvelle estimation de l'incertitude de mesure. Pour plus d'informations à ce sujet, reportez-vous au guide EURACHEM [12].

Procédures permettant d'estimer l'incertitude de mesure

13. Il existe de nombreuses procédures permettant d'estimer l'incertitude de mesure d'un résultat, notamment celles décrites dans la norme ISO [13] et le Guide EURACHEM [12]. Les directives Codex ne recommandent pas d'approche particulière pour estimer l'incertitude de mesure, mais il est important que l'approche retenue soit scientifiquement acceptable.² Le choix de la procédure appropriée dépend du type

² L'expression «scientifiquement acceptable» est utilisée ici pour signifier que l'approche a déjà été décrite dans une norme ou une directive internationale ou que, après examen par un expert, il sera convenu que l'approche est appropriée.

d'analyse, de la méthode utilisée, du niveau de fiabilité requis et de l'urgence de la demande pour obtenir une estimation de l'incertitude de mesure. En général, les procédures s'appuient sur une approche ascendante ou une approche descendante à l'aide de données d'essais interlaboratoires, d'études d'aptitude, d'études de validation ou d'échantillons de contrôle de qualité intra-laboratoires, ou une combinaison de ces données [14], [15].

14. Les approches les plus courantes pour l'évaluation de l'incertitude de mesure:

- Modélisation (ISO GUM classique)
 - Évaluation ascendante, composante par composante, selon ISO GUM
- Validation par un laboratoire unique
 - Approche descendante, par exemple selon Nordtest TR 537 [15], Eurachem [12] et ISO 21748 [20] (incertitude sur les résultats obtenus en utilisant la même procédure dans un laboratoire unique dans des conditions variables comme décrites ci-dessus)
- Validation interlaboratoire
 - Approche descendante utilisant l'écart type de reproductibilité (incertitude des résultats obtenus en utilisant la même procédure dans différents laboratoires)
- Essai d'aptitude (PT)
 - Approche descendante utilisant l'écart type de reproductibilité cible (incertitude des résultats obtenus en analysant le même échantillon dans différents laboratoires en utilisant différentes procédures d'essai analytique)

15. Ces procédures ne sont pas équivalentes et peuvent produire différentes estimations de l'incertitude de mesure. Dans l'approche descendante, l'écart type de reproductibilité obtenu à partir d'études coopératives est souvent utilisé comme mesure de l'incertitude de mesure. Cependant, il faut savoir que le composant d'incertitude de discordance de matrices n'est généralement pas suffisamment prise en compte dans les études coopératives classiques [2]. Pour remédier à cette lacune, différentes matrices et niveaux de concentration pourraient être utilisés, en fonction de la portée de la méthode. Dans le cas d'une étude de validation portant sur un laboratoire unique, la reproductibilité interne est utilisée pour l'estimation de l'incertitude et le biais de laboratoire est donc manquant, ce qui entraîne le risque que l'incertitude ait été sous-estimée. Selon le cas, cela peut être résolu, par exemple en estimant et en corrigeant le biais via une expérience de récupération (l'incertitude de la correction de récupération étant dûment prise en compte dans l'incertitude) ou en simulant le biais de laboratoire en faisant varier les effets d'influence tels que les instruments d'analyse, les analystes, la durée, l'équipement de préparation des échantillons etc. [2].

16. Outre le fait que ces procédures peuvent varier en ce qui concerne les effets d'influence, il existe également des variations souvent considérables dues à la variabilité aléatoire des valeurs de l'écart type (reproductibilité interne, reproductibilité, répétabilité). Par conséquent, l'approche choisie pour estimer l'incertitude de mesure (validation interne, essai circulaire, approche ascendante, etc.) et le niveau de confiance estimé de l'incertitude de mesure doivent être fournis.

17. Codex recommande aux laboratoires qui effectuent des essais sur les aliments à l'aide de méthodes quantitatives d'évaluer toujours l'incertitude de mesure. Dans les cas où une évaluation rigoureuse ne peut être réalisée, l'incertitude de mesure doit au moins être estimée sur la base des principes, de l'expérience et des connaissances de «pointe», par exemple sur les résultats de laboratoires, niveaux de concentration, matrices, méthodes d'analyse ou analytes comparables.

18. Afin de démontrer qu'un laboratoire est compétent pour appliquer une méthode validée, deux approches sont possibles:

a. le laboratoire utilise une méthode d'essai interne validée pour laquelle des limites concernant les valeurs des principaux composants de l'incertitude de mesure ont été établies, ainsi que la manière exacte dont les quantités pertinentes doivent être calculées

b. le laboratoire utilise une méthode officielle et / ou normalisée pour laquelle les caractéristiques de performance de la méthode ont déjà été établies, et vérifie qu'il est capable de mettre en œuvre correctement la méthode et que toutes les influences critiques sont sous contrôle

19. La plupart des méthodes utilisées dans les essais des denrées alimentaires et recommandées dans les documents du Codex sont des méthodes bien reconnues qui ont déjà été validées de manière fiable. Tant que la compétence du laboratoire dans l'application d'une méthode validée a été démontrée selon l'une des deux approches décrites ci-dessus, l'évaluation / l'estimation de l'incertitude de mesure est considérée comme

ayant déjà été réalisée avec succès et toutes les exigences relatives à l'incertitude de mesure sont considérées d'avoir été prises en compte.

20. Les Directives relatives à l'évaluation de la compétence des laboratoires impliqués dans le contrôle de l'importation et de l'exportation de denrées alimentaires (CXG 27-1997) exigent que les laboratoires impliqués dans l'importation / exportation de denrées alimentaires se conforment aux critères généraux énoncés dans la norme ISO / IEC 17025 [1]. La norme ISO / IEC 17025 [1] impose aux laboratoires d'utiliser des méthodes validées; Il est donc généralement recommandé d'utiliser les données de l'étude de validation interlaboratoires ou d'un laboratoire unique plutôt qu'une autre approche telle que l'approche ascendante. Dans la section 7.6.2 du guide Eurachem [12], une procédure d'évaluation de l'incertitude de mesure utilisant des données d'études coopératives est proposée. Le guide Eurachem [12] fait également référence à l'ISO 21748 [20] en tant que source principale pour l'estimation de l'incertitude sur la base de «données d'études coopératives acquises conformément à l'ISO 5725».

L'utilisation de l'incertitude de mesure dans la publication des résultats d'essai

21. En règle générale, l'incertitude de mesure est indiquée en tant qu'incertitude de mesure élargie. U , c'est-à-dire comme l'incertitude type u multipliée par un coefficient d'élargissement $k = 2$ qui, pour une distribution normale (gaussienne) correspond à une probabilité d'élargissement d'environ 95%.

22. Notes: Plus l'incertitude de l'écart type utilisé pour le calcul de l'incertitude de mesure est élevée, plus la probabilité de l'élargissement de celle-ci est faible. Dans de tels cas, il peut être judicieux d'augmenter le coefficient d'élargissement. k en prenant le coefficient correspondant de la distribution de Student [5]. t

L'utilisation de l'incertitude de mesure dans l'évaluation de la conformité

23. L'évaluation de la conformité a pour but de déterminer si la valeur vraie d'un échantillon de laboratoire est conforme à la spécification.

24. Conformément à la norme ISO/IEC 17025, il convient de tenir compte de l'incertitude de mesure pour déterminer si un *échantillon de laboratoire* répond à une spécification sur la base d'un résultat analytique, à l'exception des cas où il existe un danger immédiat pour la santé.

25. Cependant, la norme ISO/IEC 17025 ne précise pas comment cette information concernant l'incertitude de mesure doit être prise en compte. Cependant, il est évident qu'il ne suffit pas de considérer l'incertitude de mesure dans son ensemble, mais il est nécessaire de considérer séparément le biais de méthode, le biais de laboratoire et la répétabilité.

26. L'influence de l'incertitude de mesure sur l'interprétation des résultats est illustrée dans le diagramme ci-dessous. Le diagramme montre comment l'incertitude de mesure peut être prise en compte lors de l'interprétation du résultat analytique par rapport à une limite légale. La décision effective selon laquelle *l'échantillon de laboratoire* satisfait ou non à la spécification dépend des règles que les différentes parties impliquées ont accepté d'appliquer.

27. Des informations détaillées sur les méthodes d'évaluation de la conformité peuvent être trouvés dans les documents suivants:

- ISO10576 Méthodes statistiques -- Lignes directrices pour l'évaluation de la conformité à des exigences spécifiques

Cette norme décrit une méthode de Holst et al. basée sur un double échantillonnage.

- JCGM106: 2012: Évaluation des données de mesure - Le rôle de l'incertitude de mesure dans l'évaluation de la conformité. Cette ligne directrice décrit une méthode basée sur les bandes de garde.

28. Il existe d'autres techniques, telles que:

- Numéros d'acceptation fractionnaires pour les diagrammes d'assurance et de contrôle de la qualité des lots
- K. Govindaraju et G. Jones
- Les frontières du contrôle statistique de la qualité 11. Springer (1975) Sven Knoth & Wolfgang Schmid, Editors.

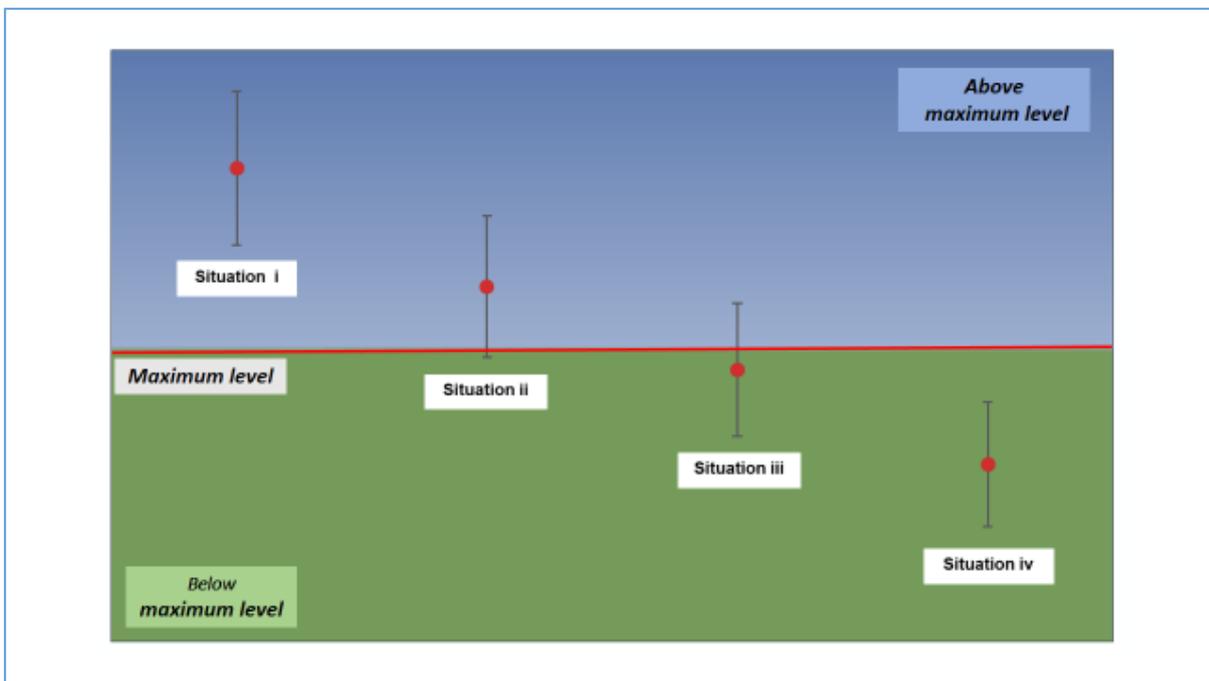


Figure 1: Prise en compte de l'incertitude de mesure étendue lors de la comparaison des résultats d'essai avec un niveau maximal. Pour chaque situation, le point rouge représente un résultat d'essai individuel et la barre verticale représente l'intervalle de l'incertitude de mesure associée.

Situation i

Le résultat d'analyse moins l'incertitude de mesure élargie est supérieur à la limite maximale. La décision est qu'il excède la limite de spécification.

Situation ii

Le résultat d'analyse dépasse la limite maximale, mais par moins que l'incertitude de mesure élargie. L'interprétation de ce résultat et la décision effective dépendent des accords existants entre les partenaires commerciaux.

Situation iii

Le résultat d'analyse est inférieur à la limite maximale, mais par moins que l'incertitude de mesure élargie. L'interprétation de ce résultat et la décision effective dépendent des accords existants entre les partenaires commerciaux.

Situation iv

Le résultat d'analyse est inférieur à la limite maximale, et de plus que l'incertitude de mesure élargie. La décision est qu'il excède la limite de spécification.

Notes: L'intervalle d'incertitude de mesure utilisé dans la Figure 1 et sa comparaison avec la limite maximale ne sont pas destinés à être utilisés pour l'échantillonnage pour acceptation ou l'évaluation de la conformité, mais pour illustrer l'interprétation du résultat de l'essai analytique et son incertitude de mesure par rapport à une limite maximale.

Notes: Il est important de noter que chacun des intervalles d'incertitude de mesure affichés à la Figure 1 est obtenu à partir de l'écart type de l'incertitude de mesure évalué à la valeur mesurée correspondante. Si l'incertitude de mesure est proportionnelle à la valeur mesurée, il peut en résulter que la valeur mesurée doit être *considérablement* plus élevée que la limite maximale (ci-après désigné: LM) pour que la limite inférieure de l'intervalle d'incertitude de mesure associé se situe au-dessus de LM (situation i). L'exemple suivant clarifiera ce point. Si l'intervalle d'incertitude de mesure est obtenu à partir d'une valeur d'écart type de reproductibilité relative de 30%, la valeur mesurée devrait alors être supérieure à 2,5 fois la LM pour que la limite inférieure de l'intervalle d'incertitude soit supérieure à LM. (Cela découle de $x - 2 \cdot u = 2.5 ML - 2 \cdot 0.3 \cdot 2.5 ML = ML$.) Une approche alternative (voir par exemple [21]) consiste à évaluer l'incertitude de mesure à la LM et à considérer que la Situation i se produit lorsqu'un résultat d'essai individuel est supérieur à $ML + 2 \cdot u_{ML}$ - où u_{ML} désigne l'écart type caractérisant la dispersion à la LM. Si, comme ci-dessus, l'intervalle d'incertitude de mesure est obtenu à partir d'une valeur d'écart type de reproductibilité relative de 30%, le résultat de l'essai devra être juste supérieur à $(1 + 2 \cdot 0.3) \cdot ML = 1.6 \cdot ML$ (plutôt que

2.5 ML) afin que la limite inférieure de l'intervalle d'incertitude de mesure associé soit supérieure à la LM (Situation i).

Notes: Les implications des situations de *i* à *iii* dans le cas des essais de la conformité aux LMR sont discutées en détail dans les *Directives sur l'estimation de l'incertitude des résultats* (CXG 59-2006). Si, dans les situations *ii* et *iii*, il ne peut être conclu au-delà de tout doute raisonnable (eu égard aux risques pour le consommateur et le producteur impliqués) que la LMR est dépassée ou qu'un résultat d'essai conforme a été obtenu, la décision dépend des pratiques nationales et des accords existants entre les partenaires commerciaux, ce qui peut donc avoir un impact considérable sur l'acceptation des envois commerciaux. Cette question est abordée dans la directive CXG 83-2013 intitulée «Principes régissant l'application des procédures d'échantillonnage et d'essai dans le commerce international des denrées alimentaires». Il est indiqué que "le pays exportateur et le pays importateur devraient convenir de la manière dont l'incertitude de la mesure analytique est prise en compte lors de l'évaluation de la conformité d'une mesure par rapport à une limite légale".

L'utilisation de l'incertitude de mesure dans les plans d'échantillonnage

29. Dans les *Directives générales sur l'échantillonnage* (CXG 50-2004), il est indiqué que «les méthodes Codex d'échantillonnage sont conçues de façon à assurer que des pratiques d'échantillonnage loyales et valides sont utilisées pour vérifier la conformité d'une denrée alimentaire à une norme spécifique produit du Codex». La détermination de la taille de l'échantillon et du nombre d'acceptations pour l'inspection par attributs, ainsi que de la taille de l'échantillon et de la constante d'acceptabilité pour l'inspection par variables, est basée sur les procédures et les plans d'échantillonnage publiés dans les normes ISO et / ou les Directives du Codex. Malgré le fait que l'incertitude de mesure peut être considérée comme non pertinente pour un contrôle par attributs, son impact sur le contrôle par variables doit être pris en compte. Dans les normes ISO pertinentes, il est supposé que l'incertitude de mesure est négligeable. Dans l'introduction de l'ISO 3951-1: 2013, par exemple, on peut lire qu'«[i] il est supposé dans le corps de la présente partie de l'ISO 3951 que l'erreur de mesure est négligeable [...]».

30. Néanmoins, les procédures sont décrites dans l'ISO 3951-1 et l'ISO 3951-2 pour le cas où l'incertitude de mesure n'est pas négligeable. Plus précisément, dans l'annexe B de l'ISO 3951-1 [22] et l'annexe P de l'ISO 3951-2 [9], des procédures pour augmenter la taille de l'échantillon sont présentées dans le cas où l'incertitude de mesure σ_m est supérieur à 10% de l'écart type du procédé σ . Il est important de noter que ces procédures ne sont applicables que si «la méthode de mesure est sans biais, c'est-à-dire que la valeur attendue de l'erreur de mesure est zéro». En d'autres termes, «l'incertitude de mesure» σ_m comprend principalement le composant de répétabilité³.

31. Les exemples suivants illustrent la manière dont la taille de l'échantillon est affectée par une incertitude de mesure non négligeable lors d'un contrôle par variables.

32. Pour le **contrôle par variables (de produits emballés)**, quand l'incertitude de mesure σ_m est non négligeable (plus d'un dixième de l'écart type d'échantillonnage s ou l'écart type du procédé σ), la taille de l'échantillon n doit être augmentée à $n^* = n \cdot (1 + \gamma^2)$ où $\gamma = \sigma_m / \sigma$ (l'écart type du procédé σ est connu) ou bien $n^* = n \cdot (1 + \hat{\gamma}^2)$ où $\hat{\gamma}$ est une limite supérieure estimée à $\gamma = \sigma_m / \sigma$ (l'écart type du procédé σ n'est pas connu). La constante d'acceptabilité k reste inchangée. Pour plus de détails voir Annexe P dans [9]. Cette procédure n'est admissible que si le biais de laboratoire est négligeable.

33. Exemple: On doit évaluer la teneur en sodium d'un lot de 500 bouteilles d'eau minérale préemballées. Si l'incertitude de mesure n'est pas prise en compte, pour un niveau de qualité acceptable (NQA) convenu de 2,5% (concentration maximale de 200 mg/L), le niveau de contrôle général II (niveau par défaut) et un échantillon de 30 éléments doivent être collectés pour évaluation (ISO 3951-2, annexe A, tableau A1 et annexe B, tableau B1). La production est parfaitement maîtrisée et les diagrammes de contrôle donnent un écart type du procédé σ de 2 mg/L. L'écart type de l'incertitude de mesure σ_m est de 1 mg/L: il est donc important. Puisque $\gamma = \sigma_m / \sigma = 0.5$ et $1 + \gamma^2 = 1.25$ la taille des échantillons doit être augmentée à 38.

³ Certes, il serait souhaitable de prévoir une procédure correspondante pour le cas où les composants biais de l'incertitude de mesure sont autre que zéro.

34. S'agissant du contrôle par variables (de produit en vrac) [10], lorsque l'incertitude de mesure est dominante, elle a un effet sur le nombre d'échantillons d'essai par échantillon composite, n_T et sur le nombre de mesures par échantillon d'essai, n_M . L'incertitude de mesure est dominante lorsque l'écart type du prélèvement, σ_I et l'écart type entre les échantillons d'essai, σ_P sont tous deux bien inférieurs (un dixième au moins) à l'écart type de la mesure, σ_M qui est stable et connue, voir Annexe B dans [18]. Le nombre de prélèvements par échantillons composites n_I ne varie en aucun cas, que l'incertitude de mesure soit dominante ou non. Il convient de noter que le nombre de prélèvements doit être suffisamment grand pour compenser l'erreur d'échantillonnage fondamentale.

35. Exemple: On doit évaluer la teneur en cadmium d'un lot de blé en vrac (concentration maximale de 0,1 mg/kg par exemple). Le cadmium étant un contaminant ubiquitaire, sa concentration dans le lot est répartie de façon homogène et donne des écarts types très faibles σ_I et σ_P estimés chacun à 0,002 mg/kg. Par contre les concentrations sont très faibles, donnant lieu à une incertitude de mesure plus élevée. L'écart type correspondant est de $\sigma_M = 0,02$ mg/kg, donc dominant. Le nombre de prélèvements par échantillon composite est $n_I = 6$, le nombre d'échantillons d'essai par échantillon composite est $n_T = 1$ et le nombre de mesures par échantillon d'essai est $n_M = 2$ (donnant un produit $n_T \cdot n_M = 2$, ce qui peut être interprété comme une mesure de la charge de travail analytique). L'écart type général combiné σ_0 est calculé à

$$\sqrt{\frac{n_T \cdot n_M}{n_I} \sigma_I^2 + n_M \sigma_P^2 + \sigma_M^2} \approx 0,02 \text{ mg/kg}$$
 et divisé par l'intervalle de discrimination D (différence entre des niveaux d'acceptation et de rejet fondés sur le risque, dans ce cas 0,01 mg/kg) pour donner l'écart type relatif $d_0 = \sigma_0 / D \approx 2$. Dans le tableau B1 de l'annexe B de [18], cet écart type relatif d_0 est utilisé pour déterminer le nombre ajusté d'échantillons d'essai par échantillon composite $n_T = 6$ ainsi que le nombre ajusté de mesures par échantillon d'essai $n_M = 3$ (donnant un produit $n_T \cdot n_M = 18$). De toute évidence, une charge de travail additionnelle pour le laboratoire diminuerait l'incertitude de mesure, réduisant ainsi de manière significative l'effort d'analyse. En particulier, la quantité de prises d'essai doit être suffisamment importante pour réduire l'erreur d'échantillonnage fondamentale.

Bibliographie

- [1] ISO/IEC 17025:201705 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- [2] Jülicher, B. Gowik, P. and Uhlig, S., Analyst, February 1998, Vol. 123 (173–179)
- [3] Uhlig et al., Accred Qual Assur (2015) 20:75–83
- [4] ISO 10576-1:2003, Statistical methods -- Guidelines for the evaluation of conformity with specified requirements -- Part 1: General principles
- [5] JCGM 106:2012, Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment
- [6] CAC/GL 72-2009, Guidelines on analytical terminology
- [7] ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM), 2007, also known and available as JCGM 200:2012, JCGM 2012 www.bipm.org
- [8] ISO 2859-1:1999, Sampling procedures for inspection by attributes -- Part 1: Sampling schemes indexed by acceptance quality limit (AQL) for lot-by-lot inspection
- [9] ISO 3951-2:2013, Sampling procedures for inspection by variables -- Part 2: General specification for single sampling plans indexed by acceptance quality limit (AQL) for lot-by-lot inspection of independent quality characteristics
- [10] ISO 6498:2012 Animal feeding stuffs -- Guidelines for sample preparation
- [11] ISO 3534-1:2006(en), Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: General statistical terms and terms used in probability
- [12] EURACHEM / CITAC Guide CG 4, Third Edition (2012) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement
- [13] ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995), 2008; also known and available as JCGM 100:2008, JCGM 2008 www.bipm.org
- [14] Eurolab technical Report No. 1/2007. Measurement Uncertainty Revisited: Alternative Approaches to Uncertainty Evaluation. Available as a free download from www.eurolab.org
- [15] Nordtest TR 537 ed. 3.1 (2012) Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories
- [16] ISO 2859-1:1999 + Cor. 1:2001 + Amd.1:2011 Sampling procedures for inspection by attributes -- Part 1: Sampling schemes indexed by acceptance quality limit (AQL) for lot-by-lot inspection
- [17] ISO 3951-2:2010 Sampling procedures for inspection by variables -- Part 2: General specification for single sampling plans indexed by acceptance quality limit (AQL) for lot-by-lot inspection of independent quality characteristics, revised in 2013 as ISO 3951-2:2013.
- [18] ISO 10725:2000: Acceptance sampling plans and procedures for the inspection of bulk materials
- [19] ISO 3534-2: 2006 Statistiques - Vocabulaire et symboles - Partie 2: Applied statistics
- [20] ISO 21748:2017 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation
- [21] ISO 11843-2:2006 Capability of detection – Part 2: Methodology in the linear calibration case
- [22] ISO 3951-1:2016 Sampling procedures for inspection by variables – Part 1: Specification of single sampling plans indexed by acceptance quality limit (AQL) for lot-by-lot inspection for a single quality characteristic and a single AQL

APPENDICE II**PROJET DE DOCUMENT D'INFORMATION: EXEMPLES DE PROCÉDURES POUR DÉTERMINER L'INCERTITUDE DE MESURE**

(à titre d'information uniquement)

Introduction

1. Chaque mesure est assortie d'un certain degré d'imprécision. Un résultat de mesure est de bien meilleure qualité lorsqu'il est accompagné d'une estimation de l'incertitude de la mesure.
2. Les incertitudes de mesure dépendent de l'opérateur, de l'instrument employé, de l'environnement et de bien d'autres sources susceptibles de plus ou moins influencer la mesure. Lorsque l'incertitude de la mesure est évaluée et indiquée, les données obtenues inspirent davantage confiance.
3. Ces incertitudes peuvent être déterminées et calculées en analysant le processus de mesure. En pratique, on estime habituellement l'incertitude de mesure globale en combinant plusieurs composantes d'incertitude qui y contribuent. Le calcul de l'incertitude de mesure repose sur des règles établies, et des orientations ont été publiées à cet égard.
4. Le présent document d'information vise à présenter des exemples de procédures pour déterminer l'incertitude de mesure et à fournir au lecteur des références sur ce thème.

Procédures de mesure

5. En chimie analytique, chaque procédure de mesure peut être subdivisée en étapes distinctes, notamment sous échantillonnage, préparation du sous-échantillon, préparation de l'échantillon, nettoyage, étalonnage, quantification de l'analyte, et finalement analyse des données avec évaluation du résultat de mesure [1]. Figure 1 présente ces étapes distinctes:

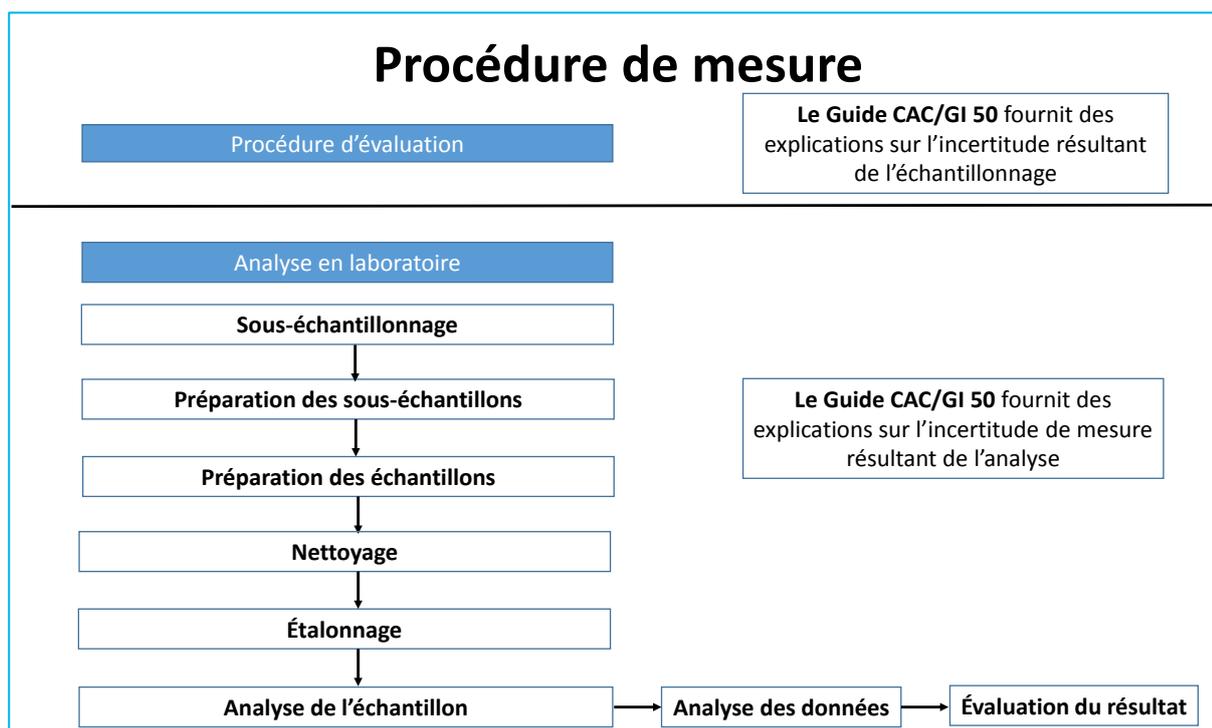


Figure 1: Étapes générales d'une procédure de mesure

Sous-échantillonnage et préparation des sous-échantillons: Ces étapes suivent des procédures majoritairement définies pour prélever une partie de chacun des échantillons à partir d'un lot en appliquant un plan d'échantillonnage donné.

Préparation des échantillons: La plupart des sous-échantillons à mesurer doivent être traités avant d'être analysés. Parmi ces traitements figurent entre autres la congélation, l'homogénéisation, la dilution et l'extraction. Bien souvent, il est nécessaire de convertir les analytes en composés mesurables (par exemple, des substances définies sont ajoutées à un échantillon incolore afin de le convertir en échantillon coloré détectable par spectroscopie ultraviolet-visible). En raison d'une éventuelle décomposition ou une réaction

incomplète, cette méthode «indirecte» peut se traduire par une perte d'informations ou de substance à analyser. En outre, des contaminations peuvent survenir à chaque étape de la procédure, ce qu'il convient d'éviter et de surveiller en réalisant des analyses à blanc en parallèle.

Nettoyage: extraction, concentration ou dilution de l'analyte avec des procédures ultérieures de nettoyage pour éviter une surcharge de matrice.

Étalonnage des systèmes d'analyse: Dans la plupart des cas, il faut tracer des courbes analyte-réponse pour en déduire la quantité de l'analyte en question. Les valeurs de données devront être confirmées à l'aide d'échantillons d'essai avec des concentrations connues d'analytes pertinentes, par exemple des matériaux de référence certifiés. En conséquence, la pureté du matériau de référence et de toute solution préparée à partir de ce matériau joue sur l'incertitude des mesures.

Mesure de l'échantillon: Lorsque l'échantillon est enfin mesuré, des interférences peuvent se produire dans l'extrait final (réactifs ou matrice, par exemple). L'expérience des opérateurs est susceptible d'avoir une incidence sur les résultats de mesure. Le paramétrage des instruments et la stabilité limitée de l'appareil de mesure peuvent occasionner de la variabilité dans les résultats, c'est pourquoi il convient d'en tenir compte.

Analyse des données: Les traitements algorithmiques (modèles mathématiques utilisés pour évaluer les résultats, par exemple des analyses de régression utilisées pour l'étalonnage) peuvent varier d'un instrument à l'autre.

Effets liés au calcul: Arrondir ainsi que faire la moyenne peut conduire à des imprécisions dans le résultat final.

Sources d'incertitude potentielles

<i>Sous-échantillonnage:</i>	Sélection représentative de parties dans un lot à échantillonner
<i>Stockage/transport:</i>	Conditions de stockage ou de transport particulières caractérisées par des changements de conditions environnementales
<i>Effets des instruments:</i>	Limites de détection, température, manomètre, régulateur de débit gazeux, transferts éventuels dus à l'échantillonneur automatique, effets chronologiques (mesures réalisées à des moments différents), ainsi que l'entretien et la qualification de l'équipement: IQ (qualification des installations), OQ (qualification des opérations)
<i>Pureté/homogénéité:</i>	Échantillons partiellement hétérogènes ou substances impures, par exemple les réactifs, les normes de références actuelles, les solutions ou d'autres produits utilisés
<i>Conditions de mesure:</i>	Mesure des volumes: effets de la verrerie volumétrique lors de la préparation des solutions, variation des masses pesées mesurées à des moments différents, influence thermique, changements environnementaux (humidité, par exemple)
<i>Effets liés au calcul:</i>	Inexactitude des modèles d'étalonnage, procédures d'ajustement ou d'arrondissement
<i>Correction à l'aide de l'essai à blanc:</i>	L'essai à blanc doit faire l'objet d'une correction, au même titre que l'analyse de l'échantillon
<i>Effets aléatoires:</i>	Ces effets peuvent se produire aléatoirement dans toutes les déterminations, et doivent être pris en compte
<i>Effets systématiques:</i>	Opérateur (chevronné ou inexpérimenté)

Tableau 1: Sources d'incertitude potentielles

6. Il arrive que les différentes sources d'incertitude potentielles ne pèsent pas toutes de la même façon dans l'incertitude. En pratique, il est probable que seule une petite partie de ces sources contribuent de manière significative à l'incertitude. À moins que les contributions soient nombreuses, les composantes de l'incertitude qui représentent moins d'un tiers de la composante la plus importante n'ont pas besoin d'être évaluées en détail. [1] (EURACHEM étape 3, 7.2.2.)

Procédures permettant d'estimer l'incertitude de mesure

7. On peut suivre deux grandes stratégies pour estimer l'incertitude de mesure:

L'approche ascendante, qui détermine l'incertitude de mesure composante par composante. Chaque source d'erreur ou d'incertitude fait l'objet d'une estimation distincte.

L'approche descendante, selon laquelle l'incertitude de mesure est estimée à partir des informations sur les sources d'erreur ou d'incertitude glanées dans les données de performance de la méthode, telles que les études de validation, les essais d'aptitude, etc.

Ces approches s'appliquent à différentes situations:

Modélisation (méthode classique d'après le GUM de l'ISO)

- Permet d'établir l'incertitude d'un résultat de mesure individuel pour un échantillon donné

Validation par un laboratoire unique

- Permet de déterminer l'incertitude des résultats propre à une certaine procédure dans un laboratoire défini

Validation interlaboratoires

- Permet d'obtenir l'incertitude des résultats découlant de la même procédure mise en œuvre dans différents laboratoires

8. L'approche par modélisation consiste à calculer l'incertitude d'un résultat individuel obtenu pour un échantillon donné dans une situation définie. S'agissant de la validation par un laboratoire unique, l'approche ne vise pas un échantillon particulier, mais une procédure spécifique. Les approches interlaboratoires portent sur les incertitudes de mesures livrées par la même procédure mise en œuvre dans différents laboratoires. Elles permettent d'estimer globalement l'incertitude à attendre quand divers laboratoires appliquent la procédure en question.

9. Quelle que soit l'approche adoptée, la majeure partie des informations servant à calculer l'incertitude des mesures sont disponibles dans les études de validation des méthodes existantes ou nouvelles déjà réalisées ainsi que dans les études ou les données de contrôle ou d'évaluation de la qualité menées pour tester les performances du laboratoire [2].

10. En général, il y a beaucoup d'informations disponibles dans les données relatives aux essais d'aptitude, aux cartes de contrôle, à l'étalonnage des instruments, aux études de validation internes, etc. Reste à savoir comment tirer le meilleur parti de ces données pour estimer l'incertitude des mesures ?

11. Tout commence par la définition du mesurande. En soi, définir le mesurande n'est pas simple. Il faut pour cela que a) l'élément analysé ou b) le paramètre étudié soit clairement défini. À titre d'exemple, faut-il mesurer la fraction massique d'une substance chimique dans un lot de deux kilogrammes ou dans un simple morceau de pomme? S'agissant d'analyser des métaux lourds, il y a des différences entre l'estimation de la quantité totale des ions et la quantification du sel hydrosoluble de cet ion. Si le mesurande a été clairement défini, on peut distinguer deux approches pour estimer l'incertitude: laboratoire unique ou interlaboratoires.

12. Les approches à l'échelle d'un laboratoire unique peuvent ou non s'appuyer sur une modélisation, qui consiste à évaluer toutes les composantes contribuant à l'incertitude individuellement. Ce type de démarche est défini par le Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM) de l'ISO, et est considéré comme l'approche standard pour estimer l'incertitude des mesures. Elle repose sur une analyse minutieuse de la procédure de mesure, l'examen des sources d'incertitude composante par composante et la quantification de ces composantes individuelles. À l'échelle d'un laboratoire unique, il existe aussi la méthode décrite dans le manuel Nordtest TR537, qui ne repose pas sur la modélisation, ainsi qu'une approche faisant appel à un plan d'expérience orthogonal. Ce type de configuration repose sur un modèle statistique [4] [5].

13. Les approches interlaboratoires se distinguent des approches en laboratoire unique. Les approches interlaboratoires examinent des données cumulées émanant de nombreux laboratoires, dont la contribution individuelle au résultat final n'est pas aussi importante que dans les approches en laboratoire unique. L'approche interlaboratoires ne se penche pas spécifiquement sur la situation ou les données d'un laboratoire unique, c'est pourquoi elle n'est pas la plus recommandée pour déterminer l'incertitude des mesures. En revanche, l'approche interlaboratoires est pertinente s'agissant d'établir l'incertitude pour la première fois ou pour en déterminer l'ordre de grandeur. L'ISO 13528:2015 «Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires» présente les procédures à suivre pour effectuer une analyse robuste des données à cet effet [6].

14. Dans l'optique d'embrasser le plus de situations analytiques possible, les procédures ici proposées sont détaillées par catégorie de méthode d'analyse (méthodes internes ou normalisées). Si le présent

document n'aborde ni les plans d'expérience multifactoriels analysés par ANOVA, ni la propagation de distributions par une méthode de Monte Carlo, des références sont fournies à cet égard dans la bibliographie [7] [8] [4] [5].

15. Le présent document d'information ne fournit pas d'exemples de calculs numériques. On suppose en effet que les laboratoires concernés ont déjà beaucoup d'expérience dans l'application des formules.

Exemples de procédures permettant d'estimer l'incertitude de mesure

16. Il convient de considérer les procédures permettant d'estimer l'incertitude de mesure qui suivent comme des exemples pratiques, applicables dans bon nombre de situations quotidiennes. Ces exemples n'ont pas valeur prescriptive. Afin que les deux partenaires commerciaux acceptent les résultats, les concepts s'appuient strictement sur les directives et les normes recommandées à l'échelle internationale (JCGM 100:2008: Évaluation des données de mesure — Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM) [9], Guide EURACHEM / CITAC CG 4: Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques [1], EURACHEM / CITAC Guide: Utilisation des informations sur l'incertitude dans l'évaluation de la conformité [10] et protocoles ISO [11] [12] [13] [14] [15].

17. Il est impossible de présenter des exemples pour tous les cas, si bien que certaines situations sont susceptibles d'appeler des procédures rationnelles différentes, sur la base d'accords. Cela étant, ces exemples ne sont pas pertinents lorsqu'il existe des dispositions légales ou d'autres directives acceptées sur le plan international qui exigent l'application de règles spécifiques pour estimer l'incertitude de mesure (par exemple l'équation empirique de Horwitz). Concernant en particulier les résidus de pesticide, les procédures décrites ci-après respectent les dispositions des Directives pour l'estimation de l'incertitude des résultats (CXG 59-2006).

18. L'incertitude de mesure est l'un des paramètres d'un résultat d'analyse qui découle des données de précision de la méthode, en tenant compte des étapes de l'analyse, parmi lesquelles peuvent figurer le sous-échantillonnage, le traitement des échantillons et l'analyse instrumentale. Les composantes de l'incertitude sont combinées conformément aux règles de propagation de l'erreur. Fondamentalement, il est possible de combiner N incertitudes types $s_{1...N}$ (ou les écarts types relatifs, c'est-à-dire les coefficients de variation $cv_{1...N}$) de l'analyse statistique à l'incertitude type composée u (ou l'incertitude type composée relative u_{rel}) (GUM 5.1.2, 5.1.5, 5.1.6) :

$$u = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_N^2} \quad \text{ou} \quad u_{rel} = \sqrt{cv_1^2 + cv_2^2 + \dots + cv_N^2}$$

*) Les formules renvoient aux mesurandes résultant de la somme et/ou de la différence des paramètres (à gauche) ou du produit et/ou du quotient des paramètres (à droite). Dans la mesure où en pratique, la plupart des mesurandes analytiques découlent de formules comprenant des produits et des quotients, c'est la seconde formule ici indiquée qui sera utilisée dans la suite du présent document. À des fins de simplicité, on considère que les paramètres sont non corrélés.

19. Cela présente un avantage pratique: les données de précision issues d'un essai interlaboratoires ou mené par un laboratoire unique afin de valider une méthode (après avoir démontré l'aptitude aux fins recherchées de ce laboratoire d'essai particulier en vérifiant les données de précision) peuvent ainsi être intégrées à l'équation.

20. Les procédures qui suivent sont classées par type de méthode d'analyse:

Type I:

- Méthodes-critère tenant compte également de l'hétérogénéité du sous-échantillon et de la variabilité associée à la préparation des échantillons

Type II:

- Méthodes rationnelles (méthodes de référence)

Type III:

- Méthodes validées par un laboratoire unique (méthodes de remplacement approuvées)
- Association de la précision de répétabilité de chaque étape unique de l'analyse
- Précision estimée par une série d'analyses

- Approche des ISO ISO 5752-2 et 5752-3
- Approche par duplication

Type IV:

- Méthodes provisoires: méthodes *ad hoc*

Type I:

21. S'agissant des méthodes normalisées, l'incertitude est établie au moyen d'une validation appropriée qui comprend les données de précision. Ces données sont typiquement issues de vastes essais de validation interlaboratoires, principalement réalisés conformément aux documents suivants: IUPAC/ISO/AOAC International Harmonized Guideline [16], ISO 5725-6 (en cours de révision) ou AOAC International Guidelines for Collaborative Study Procedures to Validate Characteristics of a Method of Analysis [17].

22. L'un des postulats fondamentaux de l'ISO 5725-1 (en cours de révision) est que dans le cas d'une méthode de mesure normalisée, la répétabilité ne sera pas la même pour tous les laboratoires qui mettent en œuvre la procédure standard. Cependant, ils partageront une répétabilité similaire, du moins approximativement, ce qui permet ainsi d'établir un écart type de la répétabilité moyen commun s_r , applicable dans chaque laboratoire, même s'il ne correspond pas exactement à la répétabilité propre à un laboratoire donné. Chaque laboratoire est tenu de vérifier que cet écart type de la répétabilité moyen est applicable sous certaines conditions, en effectuant une série de mesures en conditions de répétabilité (ISO 5725-6 (en cours de révision)).

23. L'écart type de la reproductibilité s_R de la méthode normalisée s'obtient en combinant s_r et l'écart type interlaboratoires s_L (ISO 5725-2 (en cours de révision)).

Méthodes-critère tenant compte également de l'hétérogénéité du sous-échantillon et de la variabilité associée à la préparation des échantillons

24. Les méthodes-critère permettent d'obtenir une comparabilité entre les laboratoires en analysant le même matériau sans intention d'aboutir à une valeur absolue de la quantité réelle de l'analyte présent. Par convention, on ignore les corrections liées aux biais de la méthode ou aux effets de matrice.

25. Si on dispose des données d'un essai collectif, il est au minimum nécessaire d'évaluer la répétabilité au sein d'un laboratoire donné et de démontrer qu'elle est comparable au s_r prévu par l'essai interlaboratoires et documenté dans la méthode, autrement dit que l'écart type de la répétabilité est inférieur ou égal à ce s_r (EURACHEM, exemple A6 [1]).

26. On exclut a priori la contribution de biais, c'est pourquoi il convient d'employer les valeurs de l'écart type relatif de la reproductibilité (soit le coefficient de variation) CV_R issues d'un essai collectif ou d'une méthode publiée en guise d'incertitude type relative u_{rel} dans la gamme de concentrations d'analytes étudiée (EURACHEM 7.6.3 [1]).

27. Les essais collectifs fournissent un matériau homogénéisé majoritairement stabilisé, et n'abordent donc pas les étapes de préparation physique du matériau (comme le broyage ou le séchage). C'est pourquoi les contributions à l'incertitude associées à ces étapes de l'analyse doivent être ajoutées (EURACHEM 7.6.1 [1]), à condition que cette contribution soit significative (c'est-à-dire $> 1/3$ du CV_R (EURACHEM 7.2.2))

28. Quand l'hétérogénéité des échantillons de laboratoire est significative, il convient de prendre en compte la contribution à l'incertitude du sous-échantillonnage. La signification de cette hétérogénéité peut être évaluée grâce à une méthode de vérification comme celle fournie dans l'annexe B de l'ISO 13528 en comparant l'écart type relatif entre les sous-échantillons cv_s avec l'écart type issu de l'évaluation de l'aptitude CV_σ (σ sert à estimer les scores z) de la méthode normalisée. Un échantillon du laboratoire est jugé suffisamment homogène si $cv_s \leq 0,3 CV_\sigma$.

29. L'écart type entre les sous-échantillons s_s peut être déterminé grâce à la procédure indiquée dans l'annexe B1 de l'ISO 13528 en appliquant la formule donnée dans l'annexe B3 de cette même norme. L'essai par duplication livre également des informations sur la contribution à l'incertitude de la procédure de préparation physique:

30. Choisir aléatoirement un nombre g (supérieur ou égal à dix) de sous-échantillons à partir de l'échantillon du laboratoire. \geq

- Préparer deux portions d'essai de chaque sous-échantillon en appliquant les techniques qui conviennent pour le matériau analysé afin de minimiser les différences entre les portions.
- Effectuer une prise de mesure sur chacune des portions de 2 g, dans un ordre aléatoire, en réalisant l'ensemble des mesures en conditions de répétabilité.
- Calculer la moyenne générale $\bar{\bar{x}}$

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{t=1}^g \bar{x}_t}{g} \quad \text{où} \quad \bar{x}_t = \frac{x_{t,1} + x_{t,2}}{2}$$

- Établir l'écart type s_x des moyennes des échantillons

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{t=1}^g (\bar{x}_t - \bar{\bar{x}})^2}{g - 1}}$$

- Déterminer l'écart type pour chaque sous-échantillon s_w , qui mesure l'incertitude associée à la préparation physique

$$s_w = \sqrt{\frac{\sum_{t=1}^g w_t^2}{2g}} \quad \text{où} \quad w_t = |x_{t,1} - x_{t,2}|$$

- Calculer l'écart type relatif entre les sous-échantillons s_s en appliquant un facteur $\frac{1}{2}$ à s_w , car la moyenne utilisée correspond à des analyses dupliquées

$$s_s = \sqrt{s_x^2 - \frac{s_w^2}{2}}$$

- en déduire l'écart type relatif d'hétérogénéité de l'échantillon

$$cv_s = \frac{s_s}{\bar{\bar{x}}}$$

Si l'hétérogénéité de l'échantillon n'est pas significative ($cv_s > 0,3 CV_\sigma$), l'incertitude type relative u_{rel} est calculée comme suit:

$$u_{rel} = \sqrt{cv_R^2 + cv_S^2}$$

En tenant compte de la contribution à l'incertitude de la préparation de l'échantillon (l'écart type est divisé par $\sqrt{2}$ afin de corriger l'écart type des différences par paires et d'obtenir l'incertitude type de chaque valeur),

$$cv_p = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{s_w}{\bar{\bar{x}}}$$

Et l'incertitude type relative u_{rel} s'obtient ainsi

$$u_{rel} = \sqrt{cv_R^2 + cv_S^2 + cv_p^2}$$

Nota bene: Il est possible d'intégrer l'effet des différences entre les sous-échantillons dues à l'hétérogénéité ou à la variabilité de la préparation sous forme de facteurs distribués autour de 1 dans les formules de calcul du résultat d'analyse (EURACHEM A4.3).

Type II:

Méthodes rationnelles (méthodes de référence)

31. Dans le cas des méthodes normalisées rationnelles, la justesse constitue un problème dont il faut tenir compte dans l'estimation de l'incertitude de mesure. La procédure actuelle vaut pour les cas exempts de biais, ce qu'il convient néanmoins de prouver en réalisant les expériences de récupération appropriées.

32. De nombreuses méthodes normalisées rationnelles sont accompagnées de matériaux de référence certifiés. Il est également possible d'introduire une quantité connue d'analyte dans les échantillons (avec une préférence pour les matrices qui ne contiennent pas l'analyte), en conservant à l'esprit que la substance se comporte différemment si elle est naturellement présente ou introduite artificiellement.

33. La première étape consiste à mener n expériences de récupération à partir de matériau de référence certifié ou de matériau homogénéisé dans lequel l'analyte a été introduit (par exemple en scindant les échantillons homogénéisés puis en ajoutant l'analyte à l'une des portions): on peut alors déterminer le biais moyen du laboratoire \bar{b} à partir de la concentration de référence x_{ref} , des concentrations d'analyte obtenues x_i et du biais b_i (\bar{b}).

$$\bar{b} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n b_i \quad \text{où} \quad b_i = x_i - x_{ref}$$

Ensuite, ce biais moyen est comparé à l'incertitude type u à la concentration de référence (en multipliant u_{ref} par la concentration de l'analyte) associée à l'incertitude certifiée du matériau de référence ou à l'incertitude obtenue par voie expérimentale à partir du matériau inoculé avec l'analyte et estimée au moyen d'essais de l'homogénéité u_{ref} (voir Méthodes-critères) Le biais du laboratoire peut être négligé si

$$|\bar{b}| \leq 2 \sqrt{\left(\frac{u^2}{n}\right) + u_{ref}^2}$$

34. Dans le cas contraire, ce biais est significatif (EURACHEM 7.16 [1]) et le résultat d'analyse peut être corrigé en conséquence, en tenant compte de l'incertitude de la correction. Le cas échéant, l'écart type s_B du biais moyen est calculé comme suit:

$$s_B = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - \bar{b})^2}{n - 1}}$$

35. Si la matrice est susceptible d'avoir un effet sur le biais, il faut mener les expériences de récupération sur des échantillons issus de diverses matrices et employer la contribution à l'incertitude propre à la matrice de chaque échantillon.

36. Nota bene: On doit éviter d'élargir l'«incertitude» affectée au résultat pour tenir compte de l'effet du biais (qui n'est pas l'incertitude attachée au biais) au lieu de corriger ce dernier. L'évaluation de l'incertitude d'un résultat de mesure ne doit pas être confondue avec l'attribution d'un seuil à une valeur (Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM), 6.3.1).

Type III:

Méthodes validées par un laboratoire unique (méthodes de remplacement approuvées)

37. Contrairement aux méthodes normalisées, il n'y a pas de données de précision standard disponibles dans la littérature pour les méthodes validées par un laboratoire unique, c'est pourquoi ces dernières font l'objet de procédures de validation approfondies. En dépit de la spécificité des situations, la validation permet d'obtenir des données de précision. Les méthodes *ad hoc* sont des méthodes établies pour mener des études exploratoires à court terme ou pour une courte période du matériau d'essai. Ces méthodes sont généralement basées sur des méthodes standard ou bien établies au sein du laboratoire, mais sont adaptées de manière substantielle; par exemple pour étudier un analyte différent [1].

38. Si la méthode validée par un laboratoire unique est obtenue en modifiant une méthode normalisée, l'estimation de la précision doit mettre l'accent sur les contributions à l'incertitude de la modification en question. Il faut alors comparer ces contributions aux valeurs de l'écart type relatif de la reproductibilité (coefficient de variation) CV_R issues d'un essai collectif ou d'une méthode normalisée publiée. Si la contribution à l'incertitude des modifications est négligeable, il est permis d'utiliser CV_R comme incertitude type relative u_{rel} et de procéder conformément aux procédures 4.1.

39. Il existe deux approches générales pour estimer la précision:

- Combinaison de la précision de la répétabilité de chacune des étapes de l'analyse (par exemple pesée, séchage, extraction, dilution et mesure analytique) en intégrant les étalonnages pertinents ainsi que d'autres sources d'incertitude (par exemple pureté des étalons, expérience des opérateurs).
- Estimation de la précision grâce à une série d'analyses de manière aussi approfondie que possible sur une longue durée, en permettant à tous les facteurs en jeu de varier naturellement.

40. Concrètement, il est en général nécessaire et pratique d'associer les deux types d'évaluation. Ainsi, un modèle fondé sur la variance des composantes permet de prendre en compte les diverses composantes de l'incertitude globale dans le cadre d'une même expérience de validation comprenant un plan d'échantillonnage aléatoire [5].

Association de la précision de répétabilité de chaque étape unique de l'analyse

41. Les composantes de l'incertitude relatives à N sources d'incertitude potentielles sont déterminées, quantifiées comme écarts types u_i , multipliées par des coefficients de sensibilité c_i et associées (GUM, 5.1.3) dans l'équation suivante:

$$u = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \cdot u_i^2}$$

42. Nota bene: Lorsque les différentes composantes ne sont pas indépendantes sur le plan statistique, il convient d'introduire les facteurs de corrélation correspondants.

43. Voici quelques exemples de sources d'incertitude:

- substances de référence (pureté/incertitude certifiée);
- variabilité physique/chimique (extraction, dérivation, stœchiométrie);
- utilisation des appareils de mesure servant à préparer les échantillons d'analyse (balances, pipettes, thermomètres, etc.);
- utilisation des instruments d'analyse (stabilité, étalonnage, contamination, etc.);
- personnel doté d'expériences inégales

44. La procédure commence par une réflexion critique autour de la formule du mesurande, c'est-à-dire sur les relations entre le résultat et les grandeurs d'entrée. Il faut vérifier la pertinence de l'incertitude pour l'ensemble des paramètres.

45. Ainsi, à titre d'illustration, l'incertitude liée à la préparation de l'échantillon est établie en combinant l'incertitude respective des étapes de pesée, homogénéisation, séchage, extraction, dilution, etc.

46. L'incertitude propre à la pesée, par exemple, est déterminée à partir des contributions respectives de l'étalonnage et de la traçabilité (y compris l'incertitude certifiée des poids) et de l'incertitude de la lecture (affichage analogique ou numérique).

47. Manifestement, ce type d'estimation constitue un sujet trop complexe pour que le présent document en propose une description suffisante. C'est pourquoi nous renvoyons les lecteurs qui souhaitent en savoir plus aux documents JCGM 100:2008: Évaluation des données de mesure — Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM) et Guide EURACHEM / CITAC CG 4: Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques.

Précision estimée par une série d'analyses

48. D'après l'ISO 5725-3, la précision déterminée pour un laboratoire donné est appelée précision intermédiaire, ce qui est généralement inférieure à l'écart type de la reproductibilité résultant de l'essai de validation interlaboratoires, et donc plus appropriée pour chaque laboratoire. Les conditions d'estimation de cette précision intermédiaire sont une procédure de mesure et un lieu uniques ainsi que des mesures répliquées sur des objets identiques ou similaires pendant une longue durée, mais d'autres conditions peuvent s'y ajouter, comme des modifications relatives au renouvellement des étalonnages, étalonneurs, opérateurs ou systèmes de mesure.

49. L'estimation de la précision doit tenir compte de toutes les parties essentielles de l'analyse qui seraient incluses dans un essai interlaboratoires de validation d'une méthode normalisée. Parmi ces parties essentielles figurent les procédures d'extraction, de dérivation et de digestion, susceptibles d'occasionner une variation liée à la récupération. Le processus de mesure complet comprend également l'étalonnage et la traçabilité.

50. Un échantillon d'essai typique contenant une quantité convenable d'analyte (par exemple homogénéisé et séché ou traité en vue de stabiliser la matrice et l'analyte/les analytes) pourrait être analysé plusieurs fois sur une certaine durée, par différents analystes et avec différents équipements dans la mesure du possible (par exemple les résultats de mesure sur les échantillons de contrôle de la qualité), ce qui permettrait de respecter les conditions de reproductibilité dans un laboratoire unique (EURACHEM 7.7.2) ou les conditions d'estimation de la précision intermédiaire.

51. L'écart type relatif intermédiaire cv_{int} obtenu au moyen des procédures qui suivent, à l'instar des essais collectifs correspondants, ne rend pas compte des effets de la préparation de l'échantillon et de l'hétérogénéité du sous-échantillonnage. Il faut donc tenir compte de ces composantes de l'incertitude en les combinant au cv_{int} conformément aux procédures 2.1.

52. La mise en œuvre des approches décrites dans la procédure 2.1.2 permet de recenser les biais et d'estimer l'incertitude y relative.

53. Si l'incertitude dépend des quantités d'analytes, en tout état de cause les essais de précision doivent être réalisés pour différentes teneurs, y compris à la teneur pertinente pour l'évaluation de la conformité. La signification de l'effet peut être vérifiée par un test F ou un test de Cochran pour l'homogénéité des variances obtenues à partir de différentes expériences menées à différentes teneurs d'analyte.

54. Enfin, il faut examiner l'incertitude liée aux étalons (qui peut manifestement être bien plus élevée que l'incertitude certifiée de matériaux de référence) ou aux matériaux de référence (négligeable dans la plupart des cas).

Approche des ISO 5725-2 et 5725-3

55. L'une des approches normalisées appropriées serait la mise en œuvre aussi fidèle que possible de la procédure fournie par les ISO 5725-2 et 5725-3. Selon cette procédure, l'écart type de la reproductibilité s_R d'un essai interlaboratoires de validation d'une méthode est obtenu en associant la moyenne de l'écart type de la répétabilité s_r de tous les laboratoires et l'écart type interlaboratoires s_L .

56. Un échantillon d'essai typique (homogénéisé et séché) est analysé sur une période donnée à n jours différents par divers analystes (en renouvelant les étapes d'extraction/digestion et d'étalonnage). Chacun des jours d'analyse, k répliques de l'extrait ou du digestat en question font l'objet de mesures aboutissant aux résultats $x_{j=1...k}$ en conditions de répétabilité (prise de mesures sur un court intervalle, avec un instrument, un étalonnage et un opérateur identiques), puis les paramètres suivants sont calculés:

- Pour chaque jour i : à partir des k résultats répliqués $x_{j=1...k}$, on estime la valeur moyenne \bar{x}_i et l'écart type de la répétabilité s_r :

$$\bar{x}_i = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k x_j$$

$$s_{ri} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x}_i)^2}{k - 1}}$$

- À partir des écarts types de la répétabilité obtenus aux différents jours $s_{ri} \text{ } i = 1 \dots n$, l'écart type de la répétabilité moyen $s_{r \text{ moyenne}}$ est calculé ainsi:

$$s_{r \text{ moyenne}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n s_{ri}^2}{n}}$$

- On détermine l'écart type en fonction du jour s_d des moyennes $\bar{x}_{i=1 \dots n}$ obtenues les différents jours d'analyse:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{n - 1}}$$

la moyenne totale étant $\bar{\bar{x}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{x}_i$

- Conformément à l'ISO 5725-3, établir l'écart type intermédiaire grâce à l'équation :

$$s_{int} = \sqrt{s_{r \text{ moyenne}}^2 + s_d^2}$$

Enfin, déterminer l'écart type intermédiaire relatif comme suit :

$$cv_{int} = \frac{s_{int}}{\bar{\bar{x}}}$$

Approche par duplication

57. Il est possible d'opter pour une approche différente de celle des ISO 5725-2 et 5725-3 qui vient d'être présentée en établissant la variation globale des analyses à partir de n essais dupliqués (échantillons homogénéisés divisés respectivement en deux sous-échantillons d'essai, eux-mêmes soumis à des procédures complètes d'extraction/digestion et détermination, y compris l'étalonnage) (EURACHEM 7.7.2 et A4.4).

58. Pour chaque essai dupliqué i , on établit les différences relatives $\delta_{i \text{ rel}}$ et l'écart type de ces différences relatives $s_{\delta \text{ rel}}$ est calculé:

$$\delta_{i \text{ rel}} = \frac{\delta_i}{\bar{x}_i}$$

où $\delta_i = x_{i,1} - x_{i,2}$ et $\bar{x}_i = \frac{x_{i,1} + x_{i,2}}{2}$

$$s_{\delta \text{ rel}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\delta_{i \text{ rel}} - \bar{\delta}_{\text{rel}})^2}{n - 1}}$$

où
$$\bar{\delta}_{rel} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_{i,rel}$$

- Enfin, cet écart type est divisé par $\sqrt{2}$ afin de corriger l'écart type des différences par paires et d'obtenir l'incertitude type de chaque valeur, ce qui aboutit à l'incertitude type intermédiaire relative:

$$cv_{int} = \frac{s_{\delta_{rel}}}{\sqrt{2}}$$

Type IV:

Méthodes ad hoc (méthodes provisoires)

59. Dans la majorité des cas, les méthodes *ad hoc* reposent sur des méthodes normalisées ou des méthodes validées par un laboratoire unique bien établies. Elles ont été largement étendues (par exemple à d'autres analytes ou matrices), et ne requièrent généralement pas une nouvelle validation complète, néanmoins, il est vivement recommandé de suivre la procédure décrite dans le premier paragraphe l'ISO 5725 (Procédures 4.2) De plus amples renseignements sur l'évaluation de l'incertitude de mesure visant les méthodes *ad hoc* sont disponibles dans le Guide EURACHEM (EURACHEM 7.10). Pour atteindre une puissance statistique acceptable, il convient d'effectuer autant de répétitions que possible (en incluant toutes les parties pertinentes de la méthode). La comparaison entre l'écart type relatif ainsi obtenu et l'incertitude type relative de la méthode d'origine renseigne sur l'équivalence de la méthode *ad hoc* en termes de précision. S'il y a lieu, on rapportera l'incertitude de la méthode d'origine.

Bibliographie

- [1] S L R Ellison and A Williams (Eds). *Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, (2012).*
- [2] *Introductory course on measurement uncertainty available on <https://sisu.ut.ee/measurement/uncertainty>.*
- [3] *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell. Nordtest technical report 537, ed. 3. Nordtest, 2011..*
- [4] *Jülicher et al., Analyst, 1998, 123, S. 173-179.*
- [5] *Jülicher et al., Analyst, 1999, 124, 537-545.*
- [6] *ISO STANDARD 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.*
- [7] *M H Ramsey and S L R Ellison (eds.) Eurachem/EUROLAB/ CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches Eurachem (2007).*
- [8] *Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” — Propagation of distributions using a Monte Carlo method, JCGM 101:2008.*
- [9] *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), JCGM 100:2008.*
- [10] *EURACHEM/CITAC Guide Use of uncertainty information in compliance assessment, 2007.*
- [11] *ISO 5725-1:1994 (trueness and precision) of measurement methods and results -- P: General principles and definitions art 1.*
- [12] *ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.*
- [13] *ISO 5725-3:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method.*

-
- [14] *ISO 5725-6:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 6: Use in practice of accuracy values.*
- [15] *ISO 21748:2010 (revised by ISO 21748:2017), "Guidance for the Use of Repeatability, Reproducibility and Trueness estimates in Measurement Uncertainty Estimation", ISO, Geneva (2010).*
- [16] *IUPAC/ISO/AOAC International Harmonized Guideline (7) (Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method Performance Studies. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, No. 2, pp. 331-343, 1995.),.*
- [17] *Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC Official Methods Program, J. AOAC Int. 78(5), 143A–160A(1995).*

APPENDICE III**LISTE DES PARTICIPANTS****Argentine**

Gabriela Catalani
Punto Focal Codex
Agroindustry Ministry

Australie

Karina Budd
Department of Agriculture and Water Resources

Stacey McIntosh
Department of Agriculture and Water Resources

Richard Coghlan
National Measurement Institute

BIPM

Ralf Josephs
Bureau International des Poids et Mesures
Department: Chemistry

Brésil

Carolina Araújo Vieira
Brazilian Health Regulatory Agency

Ligia Lindner Schreiner

Canada

Thea Rawn
Health Canada

Chine

Stephen Chung Wai-Cheung
Centre for Food Safety

Colombie

Myriam Rivera Rico
Invima Colombia Pais Miembro Codex

Équateur

Víctor Hugo Almeida Arteaga
Ministerio de Salud Pública del Ecuador

Égypte

Mariam Barsoum Onsy
Egyptian Organization for Standardization & Quality

Allemagne

Katrin Franks
Chair of EWG
BVL

Steffen Uhlig
Quodata Ltd.

Petra Gowik
BVL – German Federal Office of Food Safety and
Consumer Protection

Dorina Bodi German Federal Institute for Risk
Assessment

Honduras

Liza Madrid de Rodriguez
Organismo Hondureno De Acreditacion

Hongrie

Erik Maloschik
NEBIH - National Food Chain Safety Office

Andrea Zentai
National Food Chain Safety Office

Kasza Viktor
National Food Chain Safety Office

Kamiran Aron Hamow
Hungarian Academy of Sciences and NEBIH

Zsuzsa Farkas, PhD
National Food Chain Safety Office (NEBIH)

Gabriella Miklos
National Food Chain Safety Office

Attila Nagy DVM
National Food Chain Safety Office

Inde

Rajesh Rajappan Nair
National Dairy Development Board

Codex Contact Point
Food Safety Standards and Authority of India

Krishna Kumar Sharma
Indian Agricultural Research Institute
International

Iran

Samaneh Eghtedari
ISIRI

Japon

Ministry of Health, Labour and Welfare

Hidetaka Kobayashi
Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

Kazakhstan

Zhanar Tolysbayeva
The Ministry of Healthcare, México
César Omar Gálvez González
COFEPRIS

Mexique

Tania Daniela Fosado Soriano
Secretaría de Economía

Pays-Bas

Henk van der Schee
NVWA

Nouvelle-Zélande

Susan Morris
Ministry of Primary Industries

Roger Kissling
Fonterra Ltd.

Norvège

Stig Valdersnes
Institute of Marine Research

Norwegian Codex Contact Point
No Name
Norwegian Food Safety Authority

Suisse

Erik Konings
Nestec Ltd.

Gerard Gremaud
Swiss Federal Food Safety and Veterinary Office

Thaïlande

Rungrassamee Mahakhaphong
ACFS

République de Corée

Codex Contact Point
Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs

Yoo Min
Ministry of Food and Drug Safety (MFDS)

Royaume-Uni

Bhavna Parmar
Food Standards Agency UK

États-Unis d'Amérique

Greg Noonan
US FDA