

DOCUMENT D'INFORMATION

PROCÉDURES POUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE

1 Introduction

Le résultat d'une mesure doit toujours être assorti d'informations concernant son incertitude. Ces informations fournissent une indication sur la qualité du résultat de la mesure et permettent de comparer celui-ci, d'une manière significative, à d'autres résultats de mesures ou valeurs de référence. Sans une évaluation de l'incertitude de mesure, un résultat de mesure est fondamentalement incomplet et ne peut pas être interprété correctement.

Le présent document donne des informations concernant les sources d'incertitude liées au laboratoire lui-même, c'est-à-dire en rapport avec les procédés et les conditions, et ce, depuis l'échantillon de laboratoire jusqu'au résultat de la mesure. En particulier: la question de l'incertitude de l'échantillonnage et la question de savoir si les échantillons de laboratoire sont représentatifs de ce que contient le conteneur ne sont pas traitées dans le présent document d'information. Ce type de question est traité dans les *Directives générales sur l'échantillonnage* (CXG 50-2004)[13].

L'incertitude de mesure est définie comme un paramètre «... qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande», voir le paragraphe 2.2.3 dans le Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM)[1]. Le présent document vise à préciser le sens de cette définition et à fournir les informations nécessaires pour comprendre comment les différentes approches d'évaluation de l'incertitude de mesure sont reliées les unes aux autres. Le lecteur devrait ainsi être à même de prendre des décisions éclairées quant à la meilleure procédure à adopter dans un cas donné.

En conséquence, le présent document contient des informations générales et précise les notions de base essentielles à une évaluation et à une interprétation correctes de l'incertitude de mesure. En premier lieu, les approches descendante et ascendante sont décrites et comparées entre elles. Puis, le modèle de base de l'approche descendante est présenté. On disposera ainsi d'un cadre pratique dans lequel expliquer certains aspects conceptuels fondamentaux de l'incertitude de mesure. Au cours de l'examen, le terme «mesurande» sera clarifié et la relation entre l'approche descendante et l'approche ascendante sera encore davantage précisée sur la base d'une classification plus générale des sources d'incertitude. La question de l'incertitude statistique dans l'estimation des paramètres de dispersion – comme les valeurs de l'écart type – sera traitée; et l'effet du nombre d'observations sur cette incertitude statistique sera examiné. Des modalités spécifiques seront ensuite proposées pour l'évaluation des différentes composantes de l'approche descendante, notamment pour l'évaluation des effets du sous-échantillonnage et de la matrice. Enfin, des exemples illustreront la façon dont l'incertitude de mesure influe sur les plans d'échantillonnage.

2 Comparaison entre approche descendante et approche ascendante

Le terme «approche ascendante» est utilisé pour désigner toute approche dans laquelle l'incertitude de mesure est calculée sur la base d'une équation exprimant la relation entre les variables d'entrée et le résultat de la mesure. Dans le texte du paragraphe 4.1.1 du «Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure» (GUM) [1]: «Dans de nombreux cas, un mesurande Y n'est pas mesuré directement mais il est déterminé à partir de N autres grandeurs X_1, X_2, \dots, X_N à travers une relation fonctionnelle (modèle) f :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)»$$

Il convient de souligner que, dans cette approche, le résultat de la mesure Y est calculé à partir des variables d'entrée X_1, X_2, \dots, X_N . La concentration en analyte constitue un exemple de résultat de mesure; la densité optique, la surface de pic et la hauteur du signal sont des exemples de variables d'entrée.

Une autre approche – décrite par exemple dans le guide CG4 EURACHEM/CITAC [2] et dans la norme ISO 21748 [4] – consiste à utiliser les données disponibles sur la validation de la méthode. Il est ainsi indiqué à la section 7.6.1 du guide EURACHEM [2]: «Une étude interlaboratoires menée dans le but de valider une méthode publiée, [...] est une source précieuse pour conforter une estimation de l'incertitude.» Dans cette approche, il n'y a pas de «relation fonctionnelle» entre les variables d'entrée et le résultat de la mesure. Les résultats sont plutôt obtenus dans différentes conditions de mesure et

la variation totale observée est segmentée en composantes individuelles. Cette approche est souvent qualifiée de «descendante».

Afin d'obtenir des mesures de la fidélité susceptibles d'être ensuite utilisées pour «conforter une estimation de l'incertitude», selon l'approche descendante, deux grands types d'expériences peuvent être menées: des études dans un laboratoire unique (internes) et des études interlaboratoires (collaboratives). Il faut souligner que les mesures de la fidélité issues de ces deux types d'études ne sont pas toujours comparables. Néanmoins, si des sources d'incertitude pertinentes n'ont pas été prises en compte, il est souvent utile de compléter les informations provenant d'une étude interlaboratoires par des expériences ultérieures menées dans un laboratoire unique.

La différence principale entre les deux approches est que l'approche ascendante se fonde sur une considération physico-chimique du mécanisme de mesure effectif, tandis que l'approche descendante se fonde sur un ensemble de données dans lequel la variation entre les différents résultats de mesure est directement observable. En ce sens, on peut dire que l'approche ascendante est «théorique» tandis que l'approche descendante est «empirique».

Une autre différence connexe est que, dans l'approche ascendante, le point de départ est la relation entre le résultat de la mesure et les variables d'entrée, tandis que, dans l'approche descendante, le point de départ est la relation entre la variation totale et les composantes individuelles de la variation.

Enfin, une autre différence entre les deux approches est que le nombre de composantes dans l'approche descendante est généralement faible¹, alors que le nombre de variables d'entrée dans l'approche ascendante peut être assez élevé. C'est pourquoi, dans l'approche ascendante, il ne sera souvent guère possible de conduire une expérience dans laquelle des estimations des incertitudes associées à toutes les variables d'entrée peuvent être obtenues de manière fiable. Au demeurant, l'approche ascendante permet explicitement l'inclusion d'informations préalables concernant l'importance des erreurs auxquelles on peut s'attendre en lien avec chaque source (évaluation de type B).

Dans le cas de l'approche ascendante il existe deux options possibles pour calculer l'incertitude de mesure composée (c'est-à-dire globale): l'approximation linéaire et la méthode de Monte Carlo.

Approche ascendante: approximation linéaire

La première option est souvent appelée loi de la propagation de l'incertitude. Lorsqu'il n'y a pas de corrélation entre les différentes variables d'entrée, l'incertitude de mesure composée – exprimée sous forme d'écart type – est obtenue comme suit:

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

où u_c désigne l'incertitude composée, u_i désigne l'incertitude associée à la variable d'entrée i et c_i désigne le coefficient de sensibilité correspondant, obtenu le plus souvent via la dérivée partielle, c'est-à-dire, $c_i = \left(\frac{\partial f}{\partial X_i}\right)^2$, voir les sections 5.1.2 et 5.1.3 du GUM[1].

Approche ascendante: méthode de Monte Carlo

La deuxième option consiste à appliquer une méthode de Monte Carlo. L'utilisation de cette méthode est préférable à celle de l'approximation linéaire et elle peut être utilisée pour vérifier les estimations de l'incertitude de mesure obtenues au moyen de l'approximation linéaire. En peu de mots, la méthode de Monte Carlo peut être décrite comme une simulation par ordinateur du processus de mesure ou (en termes statistiques) comme «un échantillonnage répété des fonctions de densité de probabilité de X_i et de l'évaluation du modèle dans chaque cas», voir 5.9.1 dans [3]. Cette option est également appelée propagation de distributions. En pratique, la mise en œuvre de cette option nécessite le recours à un logiciel, car le nombre d'exécutions de la simulation (c'est-à-dire le nombre de fois où chaque variable d'entrée est échantillonnée) est généralement de l'ordre de 10^6 . Si la fonction f est sensiblement non linéaire, il est recommandé d'utiliser la méthode de Monte Carlo. Par exemple, dans le cas d'une addition standard, le modèle est

¹ Le nombre de composantes dépend directement du protocole expérimental de l'étude de validation de la méthode.

$$Y = \frac{a}{b}$$

Dans ce modèle, b désigne le paramètre de pente, calculé comme suit:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

où x_i désigne les concentrations standard ajoutées (avec la valeur moyenne \bar{x}) et y_i désigne les valeurs de réponse correspondantes (avec la valeur moyenne \bar{y}); et a désigne le point d'intersection, calculé comme

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x}$$

Les valeurs de l'incertitude des variables individuelles x_i sont tirées des certificats des substances standard de référence des matériaux, et les valeurs de l'incertitude des variables y_i sont obtenues à partir de l'analyse de régression² (écart type résiduel).

Pour un modèle de ce type, les résultats obtenus par approximation linéaire et ceux obtenus par la méthode de Monte Carlo peuvent différer considérablement. Le calcul par la méthode de Monte Carlo montrera également si la distribution du mesurande est asymétrique. Par exemple, dans le cas d'une addition standard, la distribution du mesurande $Y = \frac{a}{b}$ est généralement asymétrique à droite (positive):

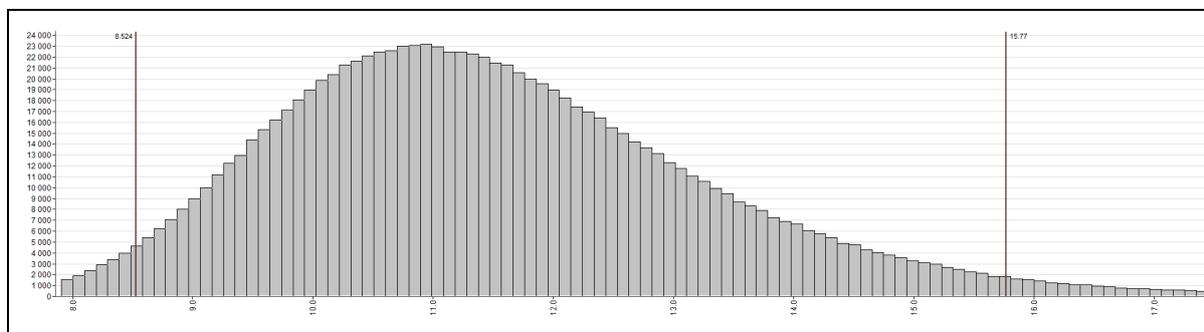


Figure 1: Distribution positive du mesurande de l'addition standard $Y = \frac{a}{b}$ obtenue via 10^6 exercices de simulation selon la méthode de Monte Carlo.

Si l'on ne peut pas s'assurer que toutes les contributions pertinentes à l'incertitude sont prises en compte dans le modèle de Monte Carlo, il est suggéré de recourir à l'approche descendante, décrite ci-après.

Approche descendante

Dans le cas de l'approche descendante, l'incertitude de mesure globale est obtenue en additionnant différentes composantes de la variance, notamment la variance interlaboratoires et la variance de répétabilité. Le nombre de mesures répétées doit être pris en considération. Par exemple, dans le cas le plus simple, l'incertitude type globale est obtenue par la formule

$$u = \sqrt{s_L^2 + \frac{s_r^2}{n_r}}$$

où s_L désigne l'écart type interlaboratoires, s_r désigne l'écart type de répétabilité et n_r désigne le nombre de répétitions dont la valeur moyenne est considérée comme le résultat de mesure final. Pour obtenir de plus amples informations, prière de consulter la norme ISO 21748 [4].

3 Modèle de base de l'approche descendante

La présente section traite du modèle de base de l'approche descendante. Le modèle repose sur l'hypothèse que des données issues d'une étude de validation interlaboratoires (également appelée étude collaborative) sont disponibles. Ce type d'étude est réalisé pour caractériser la performance d'une

² À strictement parler, il convient d'appliquer une méthode de régression linéaire qui tient compte des erreurs dans les observations sur l'axe des x et sur l'axe des y (par exemple, la régression de Deming).

méthode d'analyse. En particulier, la caractérisation de la fidélité³ d'une méthode d'analyse peut être utilisée «pour conforter une estimation de l'incertitude». Pour obtenir des informations générales, voir la série de normes ISO 5725 – notamment la Partie 2 [5].

Le modèle de base est le suivant:

Valeur mesurée Y

= valeur vraie + biais de la méthode (moyenne entre laboratoires et matrices) + biais associé à la matrice + biais du laboratoire + erreur de répétabilité

Pour obtenir de plus amples informations, voir [6] et [7]. Dans le cas d'une méthode interne, le terme relatif au biais du laboratoire est remplacé par un terme représentant les effets intermédiaires (via des mesures réalisées à différents jours ou via un plan factoriel), voir la norme ISO TS 23471 [20] et la section 9.1 ci-dessous.

Dans ce qui suit, chacun des termes du modèle de base est examiné.

Valeur vraie

En général, la valeur vraie n'est pas connue. Elle peut être estimée en calculant une moyenne, par exemple entre méthodes, échantillons et laboratoires (il s'agira souvent d'une simple estimation). Toutefois il est essentiel de noter que dans le GUM [1], l'incertitude de mesure est définie sans aucune référence à une valeur vraie; mais plutôt définie comme un paramètre «... qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande», voir la section 2.2.3 dans le GUM [1]. Cette définition a été adoptée depuis dans toutes les autres normes et documents d'orientation pertinents (EURACHEM [2], Vocabulaire international de métrologie (VIM) [8]). Cela ne signifie pas pour autant que la valeur vraie ne joue plus de rôle dans l'évaluation de l'incertitude de mesure.

Cependant, ce n'est pas la différence (non disponible) entre la valeur vraie et le résultat de la mesure, mais l'incertitude de la correction de biais qui doit être prise en compte lors de l'évaluation de l'incertitude de mesure. En d'autres termes, l'attention passe de la valeur vraie elle-même (non disponible) à l'incertitude de l'estimation du biais. Il convient de noter que lorsque l'on dispose d'une valeur de référence certifiée et d'une valeur d'incertitude de référence, cette dernière peut être intégrée dans l'incertitude de la correction de biais.

Biais de la méthode (moyenne entre laboratoires et matrices)

Le biais de la méthode peut être estimé en calculant la moyenne entre laboratoires et matrices. Il est impératif que, dans chaque laboratoire participant, les mesures soient effectuées dans des conditions appropriées, avec du matériel approprié et par un personnel qualifié. Toute information existante issue de matériaux de référence (certifiés) doit être prise en considération. Comme expliqué dans l'analyse de la valeur vraie, la contribution correspondante au calcul de l'incertitude de mesure consistera en l'incertitude de l'estimation de ce biais.

Biais associé à la matrice (discordance de matrices)

Dans de nombreux cas, le biais d'une méthode dépend de la matrice examinée. En d'autres termes: le biais varie d'une matrice à l'autre. Ce type d'effets survient lorsque la matrice influe sur l'extraction de l'analyte, de sorte qu'une partie de l'analyte n'est pas récupérée; ou lorsqu'une partie de la matrice est extraite en même temps que l'analyte et interagit avec le mécanisme physico-chimique de la mesure, créant ainsi un biais. La composante correspondante de la variabilité totale est appelée composante de discordance de matrices. Il convient de noter que toutes les sources d'incertitude énumérées à la section 7 contribuent à ce terme du modèle de base.

Biais du laboratoire

Dans de nombreux cas, le biais d'une méthode dépend du laboratoire qui effectue la mesure. En d'autres termes, le biais varie d'un laboratoire à l'autre. Il n'est souvent guère possible ou suffisant

³ La fidélité est définie (en paraphrasant la section 2.15 dans [8]) comme le degré d'accord entre les résultats de mesures indépendantes obtenus dans des conditions spécifiées. Par exemple, la fidélité de reproductibilité caractérise l'accord entre les résultats provenant de différents laboratoires, tandis que la fidélité de répétabilité caractérise l'accord entre les résultats obtenus dans des conditions quasiment identiques dans un même laboratoire. La fidélité peut être utilisée pour dériver une estimation de l'incertitude de mesure - mais elle ne doit pas être confondue avec l'incertitude de mesure.

d'estimer le biais du laboratoire et d'apporter une correction liée à ce biais⁴. En conséquence, pour tenir compte du biais du laboratoire dans l'estimation de l'incertitude de mesure, il est souvent pratique de s'appuyer sur la fourchette probable du biais du laboratoire, caractérisée par l'écart type du laboratoire (l'un des éléments de la fidélité de reproductibilité). Il est impératif que, dans chaque laboratoire participant à l'étude de validation, les mesures soient effectuées dans des conditions appropriées, avec du matériel approprié et par un personnel qualifié.

Erreur de répétabilité

Ce terme représente la variation entre mesures répétées (c'est-à-dire des mesures indépendantes effectuées dans des conditions d'essai quasiment identiques).

Note concernant le cas où la fidélité dépend du niveau de concentration

Lorsqu'il existe une relation connue entre la fidélité (par exemple la reproductibilité interne) et la concentration, il est possible d'appliquer une approche fondée sur une distinction claire entre, d'une part, une variation aléatoire entre les résultats d'essai à un niveau de concentration donné, et, d'autre part, la fourchette de valeurs qui pourraient «raisonnablement être attribuées au mesurande», c'est-à-dire l'incertitude de mesure. Cette approche donne lieu assez naturellement à des intervalles d'incertitude de mesure asymétriques en cas de fidélité relativement médiocre (par exemple, supérieure à 10 %) ou en cas d'hétéroscédasticité (par exemple, reproductibilité interne relative constante). Cette approche est également décrite dans l'annexe E de la norme ISO TS 23471 [20].

Note concernant le biais et les matériaux de référence (certifiés)

Le biais peut être pris en compte dans l'incertitude de mesure de deux manières différentes:

Cas 1: Incertitude de la correction de biais

Si l'on dispose d'un matériau de référence (certifié), il est possible d'obtenir une estimation du biais, donc d'effectuer une correction de biais. Si une correction de biais est effectuée, l'incertitude de la correction de biais doit être prise en compte dans l'incertitude de mesure. Dans le cas le plus simple, l'incertitude de la correction de biais a deux composantes: l'incertitude de la valeur moyenne \bar{y} obtenue dans l'expérience, et l'incertitude de la valeur de référence x . (Dans ce cas le plus simple, l'estimation du biais est égale à $\bar{y} - x$). L'incertitude de la valeur de référence x peut être une valeur figurant dans un certificat (par exemple, dans le cas d'un matériau de référence certifié); mais elle peut aussi être dérivée d'une donnée sur la fidélité provenant d'une étude de validation.

Cas 2: Fourchette prévue du biais

Si plusieurs estimations du biais sont disponibles, alors la fourchette probable du biais peut être prise en compte dans l'estimation de l'incertitude de mesure. C'est ce qui est fait généralement dans l'approche descendante, lorsque l'estimation de l'incertitude de mesure est dérivée des données sur la fidélité provenant d'une étude collaborative.

D'ailleurs, pour chaque échantillon, la différence entre chaque moyenne de laboratoire et la moyenne globale peut être considérée comme une estimation du biais du laboratoire, et l'écart type interlaboratoires s_L caractérise alors la fourchette probable du biais. De même, si des données obtenues à partir de plusieurs matrices sont disponibles, la variation du biais du laboratoire entre les différentes matrices peut être caractérisée. Avec cette approche, pas plus la disponibilité de matériaux de référence (certifiés) que la réalisation de la correction de biais ne sont nécessaires. (Cependant, pour interpréter la variation de biais, il sera nécessaire de savoir si une correction a été effectuée antérieurement et si la variation a été calculée en lien avec une valeur de référence.)

4 Spécification du mesurande

Le concept de «mesurande» joue clairement un rôle central dans la définition de l'incertitude de mesure et il fera clairement ressortir le lien entre les données de validation et l'incertitude de mesure.

⁴ Ce qui est dû notamment à l'absence de matériau de référence approprié, aux effets de la fidélité intermédiaire sur les estimations du biais et au fait que le biais du laboratoire peut varier d'une matrice à l'autre.

Sans entrer dans les détails techniques de la définition d'un mesurande⁵, il suffit de noter que la spécification d'un mesurande comprend trois composantes distinctes:

- la spécification d'une propriété, par exemple: «la concentration moyenne d'arsenic». Il convient de noter que le concept d'«analyte» correspond à cette partie de la spécification du mesurande.
- La spécification d'un phénomène, d'un corps ou d'une substance, à quoi la propriété est associée, par exemple: «un lot particulier de jus de pomme». Il convient de noter que le concept de «matrice», utilisé à la section précédente, correspond à cette partie de la spécification du mesurande.
- et la spécification d'un cadre de référence concernant la manière employée pour caractériser la propriété, par exemple: [ng/ml].

Plus simplement, pour spécifier un mesurande, il faut donc indiquer: 1) ce qui doit être mesuré, 2) dans quoi ce doit être mesuré, et 3) comment le résultat de la mesure doit être exprimé afin d'assurer la comparabilité avec d'autres résultats de mesure ou valeurs pertinentes.

En particulier, il convient que la spécification du mesurande comporte des informations indiquant si la concentration de l'analyte doit être mesurée dans un échantillon de laboratoire ou un «échantillon plus grand» ou un lot de produits dans un conteneur. Ce n'est que dans ce dernier cas que l'incertitude de l'échantillonnage est pertinente (voir un aperçu des différentes sources d'incertitude à la section 7). De même, si les résultats de mesure de plusieurs échantillons de laboratoire sont utilisés pour évaluer la conformité d'un matériau en vrac provenant d'un conteneur, c'est l'incertitude de mesure de la valeur moyenne des différents résultats correspondant aux échantillons de laboratoire individuels qui est pertinente.

D'une manière plus générale, l'incertitude de mesure est toujours déterminée sur la base de l'échantillon de laboratoire, mais il est néanmoins important de prendre en considération toutes les informations disponibles sur l'échantillon de laboratoire dans l'évaluation de l'incertitude de mesure, par exemple:

- D'où vient le matériau (d'un conteneur, par exemple)?
- D'autres échantillons de la même origine ont-ils fait l'objet d'essais?
- Quelle est l'utilisation prévue du résultat de la mesure (par exemple, évaluation de la conformité de l'échantillon de laboratoire individuel ou évaluation de la conformité pour le conteneur tout entier)?

Par exemple, la détermination de la contribution à l'incertitude imputable à l'hétérogénéité du matériau (par exemple, la variabilité fondamentale, voir la section 9.4) peut demander un travail considérable, en fonction de l'analyte, de la concentration et de la taille des grains/particules. Si l'origine du matériau est connue, il est parfois possible d'utiliser les résultats obtenus antérieurement sur la contribution de l'hétérogénéité à l'incertitude au lieu de procéder à une nouvelle estimation à partir de zéro.

La spécification du mesurande doit également permettre de savoir s'il faut ou non effectuer une correction de biais/de récupération, et sous quelle forme. Par exemple, si le mesurande est spécifié comme étant la quantité d'analyte récupérée, la correction de récupération peut ne pas convenir. En revanche, si le mesurande est spécifié comme étant la quantité totale d'analyte présente dans un échantillon d'essai, il peut être nécessaire d'effectuer une correction de récupération.

Enfin, il est parfois peu réaliste voire impossible de fournir une spécification exhaustive du mesurande. C'est pourquoi, il peut s'avérer nécessaire d'intégrer une composante supplémentaire de l'incertitude de mesure, appelée «incertitude définitionnelle» (voir la définition 2.27 dans le VIM [8]), afin de tenir compte de toute ambiguïté éventuelle («quantité finie de détails») dans la spécification du mesurande. Néanmoins, dans la plupart des cas, l'incertitude définitionnelle peut être considérée comme négligeable.

⁵ Dans le VIM [8], le mesurande est défini (définition 2.3) comme «la grandeur que l'on veut mesurer». La grandeur, quant à elle, est définie (définition 1.1) comme la «propriété d'un phénomène, d'un corps ou d'une substance, que l'on peut exprimer quantitativement sous forme d'un nombre et d'une référence». Un exemple donné directement sous cette définition est la «concentration en quantité de matière d'éthanol dans un spécimen de vin *i*». Le terme «référence» figurant dans cette définition est expliqué dans la NOTE 2 comme suit: «La référence peut être une unité de mesure, une procédure de mesure, un matériau de référence, ou une de leurs combinaisons».

5 Relation entre le mesurande et les données de validation

Si les résultats d'une étude de validation sont destinés à la détermination de l'incertitude de mesure, il faut s'assurer que l'étude se réfère au même mesurande.

Exemple 1: L'incertitude de mesure est en cours d'évaluation dans un laboratoire particulier pour un mesurande spécifié comme étant la concentration d'analyte dans les échantillons d'essai. La méthode d'analyse utilisée a été validée pour le même analyte, mais dans des extraits plutôt que dans des échantillons d'essai. En d'autres termes, le mesurande dont il est question dans l'étude de validation est la concentration en analyte dans des extraits. Il s'ensuit que le mesurande pour lequel l'incertitude de mesure doit être évaluée est différent du mesurande faisant l'objet de l'étude de validation. En conséquence, l'incertitude de mesure ne peut pas être évaluée sur la base de la caractérisation de la dispersion des résultats des mesures de l'étude de validation.

Exemple 2: L'incertitude de mesure est en cours d'évaluation dans un laboratoire particulier pour un mesurande spécifié au regard d'une série de matrices. La méthode d'analyse utilisée a été validée pour le même analyte, mais uniquement pour une seule des matrices. Il s'ensuit que le mesurande pour lequel l'incertitude de mesure doit être évaluée est différent du mesurande faisant l'objet de l'étude de validation. En conséquence, l'incertitude de mesure ne peut pas être évaluée sur la base de la caractérisation de la dispersion des résultats des mesures de l'étude de validation (il manque le terme de la discordance de matrices), voir la section 9.2).

Les conditions dans lesquelles les données de validation peuvent être utilisées pour conforter une estimation de l'incertitude de mesure peuvent être énoncées comme suit:

Si...

le résultat de la mesure est obtenu à l'aide d'une méthode validée

et le mesurande entre dans le champ d'application de la validation

et la fidélité (en particulier, l'écart type de reproductibilité interne) dans le laboratoire qui évalue l'incertitude de mesure est comparable à la fidélité de la méthode telle que caractérisée dans l'étude de validation,

alors...

→

les estimations de la fidélité issues de l'étude de validation peuvent être utilisées dans le calcul de l'incertitude de mesure.

Remarque: Ces estimations de la fidélité peuvent également être utilisées pour dériver une estimation de l'incertitude de la correction du biais de la méthode.

Afin de contrôler et de démontrer, preuves à l'appui, que le laboratoire qui évalue l'incertitude de mesure est compétent en matière d'application de la méthode, et que la fidélité y est adéquate, il peut être nécessaire d'effectuer une étude de vérification.

Pour obtenir de plus amples informations concernant l'utilisation des données de validation dans l'évaluation de l'incertitude de mesure, voir la section 7 dans le guide EURACHEM [2].

6 Comparaison entre méthodes empiriques et méthodes rationnelles

Dans la définition du mesurande, la spécification de la propriété doit comporter suffisamment d'informations pour que l'on puisse sélectionner une référence appropriée (voir la section 1.1 dans le VIM [8]). Il est notamment essentiel de distinguer:

- Méthode empirique (méthodes de type I dans le système du Codex)
- Méthode rationnelle (méthodes de type II à IV dans le système du Codex)

Dans la section 5.4 du guide EURACHEM [2], il est expliqué que, dans les mesures analytiques, il est particulièrement important d'établir une distinction entre les méthodes de mesure destinées à produire des résultats indépendants de la méthode utilisée et les méthodes qui ne visent pas l'obtention de ce type de résultats. Et il est indiqué que ces dernières sont souvent appelées méthodes empiriques ou méthodes définies d'une manière opérationnelle.

Dans la section 5.5 du même document, il est expliqué que les méthodes non empiriques sont parfois appelées méthodes rationnelles. Cette distinction est étroitement liée à celle qui existe entre les mesurands définis de manière opérationnelle et les mesurands définis de manière non opérationnelle, que l'on trouve dans la section 9.2.3 du Guide ISO 35 [9]. Voir aussi la section 3.1 du Guide EURACHEM sur la traçabilité métrologique des mesures chimiques [21].

Du point de vue de l'évaluation de l'incertitude de mesure, cette distinction a une conséquence non négligeable, à savoir: pour les méthodes empiriques (mesurands définis d'une manière opérationnelle), il n'y a pas de terme de biais de la méthode dans le modèle de base de l'approche descendante décrite à la section 3. (Veuillez noter que l'approche ascendante ne permet pas de distinguer le biais de la méthode par rapport aux autres composantes du biais).

7 Sources d'incertitude dans les approches descendantes et ascendantes

Dans l'approche descendante, la variation totale observée dans un ensemble de données est scindée en différentes composantes. Dans l'approche ascendante, l'incertitude globale est obtenue à partir des valeurs de l'incertitude associées aux variables d'entrée individuelles. La question suivante se pose: quelle est la relation entre les composantes d'un modèle descendant et les sources d'incertitude prises en compte dans un modèle ascendant?

Pour répondre à cette question, un aperçu des différentes catégories de sources d'incertitude – indépendamment de l'approche, est présenté ci-après. L'objectif est de distinguer les grandes catégories de sources d'incertitude. Outre qu'il apporte des précisions supplémentaires concernant la relation entre l'approche descendante et l'approche ascendante, cet aperçu peut s'avérer utile pour déterminer lesquelles de ces sources peuvent entrer en ligne de compte dans un cas donné, et pour savoir si toutes les sources pertinentes ont été intégrées dans l'évaluation de l'incertitude de mesure.

À des fins pratiques, les sources d'incertitude sont classées dans six grandes catégories:

- Échantillonnage (La question de l'incertitude de l'échantillonnage n'est pas traitée dans le présent document. Voir les directives CXG 50-2004 [13])
- Entreposage/transport
- Sous-échantillonnage
- Conditions de mesure
- Procédures de mesure
- Effets liés au calcul

Source d'incertitude

Rôle dans l'incertitude de mesure

Échantillonnage

Si le mesurande est défini comme étant, par exemple, la concentration de l'analyte dans un conteneur ou dans un lot de produits, alors il faut effectuer un échantillonnage, dont la contribution à l'incertitude de mesure doit être évaluée, voir la section 7.6 dans la norme ISO 17025 [10].

Si le mesurande est défini comme étant un matériau d'essai unique (échantillon de laboratoire), il n'y a pas de contribution à l'incertitude imputable à l'échantillonnage. Cependant, il peut y avoir une contribution imputable au sous-échantillonnage (c'est à dire, pour le prélèvement des prises d'essai dans l'échantillon de laboratoire).

La variabilité fondamentale constitue l'une des «sous-composantes» de l'incertitude de l'échantillonnage, voir l'analyse à la section 9.4.

Entreposage/transport

Si les différentes conditions d'entreposage ou de transport ont des incidences sur les résultats de mesure, la contribution correspondante à l'incertitude globale devra alors être prise en compte.

<i>Sous-échantillonnage</i>	<p>Ce terme désigne le prélèvement de prises d'essai dans l'échantillon de laboratoire. Si celui-ci n'est pas homogène (finement broyé dans le cas de matières solides, mélangé ou agité dans le cas de liquides et de semi solides), alors rien ne garantit que l'incertitude de sous-échantillonnage est négligeable. En conséquence, il faut homogénéiser correctement l'échantillon de laboratoire avant de procéder au sous-échantillonnage afin de réduire cette source d'incertitude.</p> <p>La variabilité fondamentale constitue l'une des «sous-composantes» de l'incertitude de sous échantillonnage, voir l'analyse à la section 9.4.</p>
<i>Conditions de mesure</i>	<p>Il convient de souligner que le terme mesure tel qu'utilisé ici recouvre toutes les procédures de préparation et de purification des échantillons.</p> <p>Si des conditions de mesure différentes (par exemple, différences concernant la période de l'année, le technicien, les réactifs, le matériel) contribuent à l'incertitude de mesure, cette source doit être prise en considération.</p>
<i>Procédures de mesure</i>	<p>Ce terme désigne la composante d'incertitude intrinsèque ou irréductible associée aux mécanismes physiques/chimiques/biochimiques mis en œuvre dans le cadre de la procédure de mesure (y compris les procédures de préparation et de purification des échantillons), par exemple, l'efficacité de l'extraction. Les variables d'entrée dans l'approche ascendante peuvent être considérées comme appartenant à cette catégorie.</p>
<i>Effets liés au calcul</i>	<p>Les modèles d'étalonnage inexacts, les méthodes de calcul inadaptées, les procédures d'intégration des pics et l'arrondissement des chiffres contribuent également à l'incertitude de mesure.</p>

Note concernant les méthodes microbiologiques quantitatives et l'estimation de l'incertitude de mesure en accord avec la norme ISO 19036

Dans la norme ISO 19036 [24], une approche descendante est décrite. Cette approche distingue trois composantes de l'incertitude de mesure: l'incertitude technique, l'incertitude de matrice et l'incertitude de distribution. L'incertitude technique représente les sources d'incertitude décrites à la section 7 dans les catégories: Conditions de mesure et Procédures de mesure. L'incertitude technique découle donc de l'application de la méthode elle-même. L'incertitude technique ne couvre aucune des variations liées à l'hétérogénéité de l'échantillon de laboratoire. Ce type de variation est représentée par l'incertitude de matrice. Selon la définition figurant dans la norme ISO 19036, l'incertitude de matrice correspond donc à la source d'incertitude associée au sous-échantillonnage mentionnée dans la liste figurant à la section 7. Conceptuellement, elle n'a aucun lien quel qu'il soit avec le terme du biais associé à la matrice (discordance de matrices) décrit à la section 3. Enfin, l'incertitude de distribution découle du fait que le nombre de cellules discrètes (colonie formant une unité) peut varier d'une prise d'essai à l'autre, même si l'échantillon de laboratoire est parfaitement homogène. L'incertitude de distribution est donc reliée à la variabilité fondamentale dont il est question à la section 9.4. Il convient de signaler que les composantes de l'incertitude suivantes ne sont pas traitées dans la norme ISO 19036:

- biais de la méthode et biais du laboratoire (il n'existe pas de «valeurs vraies» pour les mesurandes microbiologiques),
- échantillonnage.

8 Exigences concernant la taille des données

Si un écart type est calculé sur la base d'une série de résultats de mesure, caractérise-t-il effectivement la dispersion réelle des valeurs? En effet, si plusieurs séries de mesures sont effectuées et qu'une valeur d'écart type distincte est calculée pour chacune, ces valeurs d'écart type seront différentes. En

d'autres termes, un écart type particulier, obtenu à partir de données empiriques, ne représente qu'une estimation de l'écart type «vrai»⁶.

L'intervalle de confiance pour un écart type peut être obtenu au moyen de la formule Excel suivante: $\text{SQRT}((N-1)/\text{CHISQ.INV}(p,N-1))$, où p est la valeur de la probabilité (par exemple, 0,025 ou 0,975) et N est le nombre de laboratoires ou le nombre d'essais à l'intérieur d'un même laboratoire. Cette formule Excel correspond aux formules mathématiques suivantes pour les limites inférieure et supérieure (LCL et UCL) d'un intervalle de confiance de 95 % avec une estimation de l'écart type s : $\text{LCL} = \sqrt{\frac{N-1}{\chi^2_{(N-1,0,975)}}} \cdot s$

et $\text{UCL} = \sqrt{\frac{N-1}{\chi^2_{(N-1,0,025)}}} \cdot s$, où $\chi^2_{(v,p)}$ désigne le p -quantile d'une distribution Khi carré avec v degrés de liberté.

Il est recommandé de calculer les écarts types sur la base d'un minimum de $N = 12$ valeurs (correspondant à $v = 11$ degrés de liberté pour l'estimation de l'écart type), auquel cas $\chi^2_{(N-1,0,975)} = \chi^2_{(11,0,975)} = 21.92$ et $\chi^2_{(N-1,0,025)} = \chi^2_{(11,0,025)} = 3,82$, et l'intervalle de confiance pour l'écart type est de $[0,71 \cdot s, 1,70 \cdot s]$.

En ce qui concerne l'estimation simultanée de, par exemple, l'écart type entre laboratoires (ou entre matrices) et l'écart type de répétabilité, cette recommandation signifie que les résultats de mesure d'au moins 12 laboratoires (ou matrices) doivent être disponibles, chacun avec au moins deux répétitions par laboratoire (ou matrice).

Il faut disposer des données d'au moins 8 laboratoires (voir la section 6.3.4 de la norme ISO 5725-1 [18] dans laquelle le nombre de laboratoires proposé comme étant habituel s'échelonne de 8 à 15).

Lorsque différentes sources d'incertitude sont prises en compte simultanément, par exemple dans l'approche ascendante, l'exigence concernant la taille des données peut être appliquée au moyen de l'équation de Welch-Satterthwaite, voir l'annexe G de [1], G.4.1. Plus précisément: si l'on prend le cas où 2 sources d'incertitude différentes sont prises en considération dans le calcul de l'incertitude composée, u_1 et u_2 . Supposons que chacune a été obtenue en appliquant la formule pour l'écart type de l'échantillon sur la base de n_1 et n_2 résultats de mesure, respectivement. Le nombre de degrés de liberté pour l'incertitude composée peut alors être calculé comme suit:

$$\text{Degrés de liberté pour l'incertitude composée} = \frac{(u_1^2/n_1 + u_2^2/n_2)^2}{\frac{(u_1^2/n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(u_2^2/n_2)^2}{n_2 - 1}}$$

La recommandation préconise d'assurer un nombre minimal de 11 degrés de liberté pour l'incertitude composée.

Lorsque des informations préalables sont utilisées pour une valeur u_i individuelle (variable de type B) et qu'aucune information concernant la taille des données n'est disponible, il est suggéré d'utiliser $n_i = 7$; l'incertitude qui correspond à cette taille de données est censée traduire le fait que, dans le cas des variables de type B, les hypothèses de distribution reposent souvent sur des «suppositions éclairées».

Exemple d'application de l'équation de Welch-Satterthwaite

Prenons le cas où l'incertitude de mesure doit être évaluée sur la base de la relation fonctionnelle ci-après, où le résultat de la mesure Y est exprimé comme une fonction de 4 variables d'entrée:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, X_4) = X_1 + X_2 + X_3 + X_4$$

Tableau 1: Taille des données et valeurs de l'incertitude pour les variables d'entrée

Variable d'entrée	Type	n	u^2
X_1	A	3	4
X_2	B	30	15

⁶ Le tableau 3 dans les Directives pour l'estimation de l'incertitude des résultats (CXG 59-2006) [11] indique les fourchettes probables des estimations de l'écart type calculées à partir de données empiriques, pour différentes valeurs de N (nombre d'observations). Il convient de noter que les fourchettes probables ne doivent pas être confondues avec les intervalles de confiance.

X_3	B	30	15
X_4	B	Non disponible Prendre $n_4 = 7$	5

L'équation de Welch-Satterthwaite peut maintenant être appliquée.

Degrés de liberté pour l'incertitude composée

$$= \frac{(u_1^2/n_1 + u_2^2/n_2 + u_3^2/n_3 + u_4^2/n_4)^2}{\frac{(u_1^2/n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(u_2^2/n_2)^2}{n_2 - 1} + \frac{(u_3^2/n_3)^2}{n_3 - 1} + \frac{(u_4^2/n_4)^2}{n_4 - 1}}$$

$$= 9,4$$

Nous suggérons aux utilisateurs de l'équation de Welch-Satterthwaite de consulter l'annexe G du GUM [1] où ils trouveront une analyse de l'équation et la fourchette dans laquelle les degrés de liberté calculés doivent être compris, puisqu'une utilisation incorrecte donne habituellement des résultats non compris dans cette fourchette.

9 Procédures simples pour évaluer les composantes de l'incertitude

Si les données de validation sont incomplètes (c'est-à-dire si certaines des sources d'incertitude entrant en ligne de compte n'ont pas été caractérisées), il faut conduire des expériences supplémentaires avant de pouvoir appliquer l'approche descendante.

Par exemple, dans le cadre d'une étude collaborative, chaque laboratoire participant doit idéalement recevoir des échantillons représentant différentes matrices et différentes concentrations d'analyte. Mais, en raison de problèmes de disponibilité du matériau, les études collaboratives sont souvent réalisées avec un seul échantillon par participant. Dans ce cas, il est quasiment impossible de tirer une conclusion concernant l'impact des effets de la matrice. Par conséquent, la caractérisation du terme du biais associé à la matrice dans le modèle de base doit souvent faire l'objet d'une expérience distincte.

Dans ce qui suit, des procédures simples sont décrites pour caractériser différentes composantes de la variation – comme le biais associé à la matrice.

Des procédures plus sophistiquées permettant d'estimer simultanément plusieurs composantes de variation sont présentées dans [12]. Voir également la norme ISO TS 23471 [20], dans laquelle sont décrits des plans d'étude pour l'évaluation des données obtenues à partir de plusieurs niveaux de concentration dans un seul laboratoire; et la norme ISO 5725-3 [19], dans laquelle, sont décrits principalement d'autres plans d'étude pour l'évaluation des données obtenues à partir d'un seul niveau de concentration dans plusieurs laboratoires.

9.1 PROCÉDURE POUR CARACTÉRISER LA VARIATION INTERNE

Si la méthode d'analyse est une méthode interne, une étude de validation interne (dans un laboratoire unique) est effectuée. Si les données de validation sont incomplètes ou indisponibles, les composantes de variation internes peuvent être caractérisées sur la base d'une nouvelle expérience (ou des données de contrôle qualité, sous réserve que ce type de données soit disponible et ait une structure appropriée).

La variation interne totale est appelée fidélité intermédiaire et elle doit traduire toutes les sources d'incertitude entrant en ligne de compte, à l'exception de la discordance de matrices⁷ – en particulier, la variation résultant de conditions de mesure différentes (par exemple, technicien, lot de réactifs, etc.) au sein du laboratoire, ainsi que la répétabilité.

La structure des données expérimentales ou des données de contrôle qualité doit permettre de faire la distinction entre les conditions de répétabilité internes et les conditions intermédiaires (différences concernant le jour, le technicien, le lot de réactifs, etc.). L'incertitude peut alors être calculée comme suit:

⁷ Par définition, la fidélité intermédiaire ne recouvre pas la variation du biais entre différentes matrices (discordance de matrices), voir la section 2.22 dans le VIM [8]. Si la discordance de matrices est prise en compte, on utilise l'expression «reproductibilité interne».

$$u = \sqrt{s_I^2 - s_{r,inhouse}^2 + \frac{s_{r,inhouse}^2}{k}}$$

où s_I désigne l'écart type intermédiaire, $s_{r,inhouse}$ désigne l'estimation de la répétabilité et k désigne le nombre de répétitions dont la valeur moyenne est considérée comme le résultat final de la mesure.

Comme expliqué à la section 8, il est recommandé qu'un nombre minimal de $N = 12$ conditions de mesure internes différentes (par exemple des jours différents) soient représentées dans l'ensemble de données.

Dans l'exemple ci-après, nous prenons le cas où des données de contrôle qualité sont disponibles pour 20 jours différents. (Si les données de contrôle qualité requises ne sont pas disponibles et qu'il faut réaliser une autre expérience, $N = 12$ jours sont suffisants).

Tableau 2: Données de contrôle qualité internes pour le calcul des valeurs de l'écart type intermédiaire (interne) et de l'écart type de répétabilité

	Résultat 1	Résultat 2
Jour 1	10,72	12,29
Jour 2	4,56	0,90
Jour 3	8,79	9,75
Jour 4	10,08	6,51
Jour 5	12,29	11,32
Jour 6	7,95	6,79
Jour 7	13,06	14,54
Jour 8	11,23	12,09
Jour 9	7,31	9,51
Jour 10	5,85	5,08
Jour 11	7,48	9,12
Jour 12	12,59	10,65
Jour 13	7,55	6,59
Jour 14	12,05	11,15
Jour 15	4,86	6,48
Jour 16	6,99	7,10
Jour 17	7,40	6,75
Jour 18	8,85	11,15
Jour 19	11,93	10,17
Jour 20	8,50	8,29

Les valeurs de l'écart type entre les jours et de l'écart type de répétabilité sont calculées comme suit.

En premier lieu, nous introduisons la notation suivante: les jours sont indexés $i = 1, \dots, m$ (dans cet exemple, $m = 20$); les répétitions de chaque jour sont indexées $j = 1, n$ (dans cet exemple, $n = 2$); et les résultats de mesure individuels sont notés x_{ij} .

Premièrement, calculer la valeur moyenne globale \bar{x} , et les valeurs moyennes de chaque jour \bar{x}_i . Calculer ensuite la somme des carrés entre les jours⁸:

⁸ Les formules suivantes sont les formules standard utilisées pour une analyse de variance unidirectionnelle à effets aléatoires.

$$SSB = n \cdot \sum_{i=1}^m (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

et la somme des carrés dans la journée:

$$SSW = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

L'écart type de répétabilité interne $s_{r, inhouse}$ est alors obtenu de la manière suivante:

$$s_{r, inhouse} = \sqrt{\frac{SSW}{m \cdot (n - 1)}}$$

et l'écart type entre les jours s_D est obtenu par la formule:

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{n} \left(\frac{SSB}{m-1} - s_{r, inhouse}^2 \right)}$$

(Si la valeur sous le signe racine carrée est négative, alors $s_D = 0$.)

Enfin, l'écart type intermédiaire (interne) est calculé comme suit:

$$s_I = \sqrt{s_D^2 + s_{r, inhouse}^2}$$

Pour les données du tableau 2, les résultats des calculs sont les suivants:

Tableau 3: Calcul de SSB et de SSW sur la base des données de contrôle qualité internes

Valeur moyenne globale \bar{x}	Valeurs moyennes \bar{x}_i spécifiques du jour	Différences $\bar{x}_i - \bar{x}$	SSB	Différences $x_{ij} - \bar{x}_i$	Différences $x_{ij} - \bar{x}_i$	SSW
8,91	11,51	2,60	283,05	-0,79	0,79	29,95
	2,73	-6,18		1,83	-1,83	
	9,27	0,36		-0,48	0,48	
	8,29	-0,61		1,79	-1,79	
	11,80	2,90		0,49	-0,49	
	7,37	-1,54		0,58	-0,58	
	13,80	4,90		-0,74	0,74	
	11,66	2,75		-0,43	0,43	
	8,41	-0,50		-1,10	1,10	
	5,46	-3,44		0,39	-0,39	
	8,30	-0,61		-0,82	0,82	
	11,62	2,72		0,97	-0,97	
	7,07	-1,83		0,48	-0,48	
	11,60	2,69		0,45	-0,45	
	5,67	-3,24		-0,81	0,81	
	7,05	-1,86		-0,06	0,06	
	7,08	-1,83		0,32	-0,32	
	10,00	1,09		-1,15	1,15	

11,05	2,14	0,88	-0,88
8,40	-0,51	0,10	-0,10

Les estimations de la fidélité suivantes sont obtenues:

Tableau 4: Estimations de la fidélité obtenues à partir des données de contrôle qualité internes

$S_{r,inhouse}$	S_D	S_I
1,22	2,59	2,86

9.2 PROCÉDURES POUR CARACTÉRISER LA VARIATION DU BIAIS ENTRE MATRICES (DISCORDANCE DE MATRICES)

La présente section est consacrée à la description d'une procédure pour l'estimation de la variation du biais entre matrices. Il est nécessaire de procéder à une estimation de ce type lorsque

- d'une part, un certain nombre de matrices/types d'échantillon différents entrent dans le champ d'application de la méthode
- et d'autre part, seuls un petit nombre de matrices/types d'échantillon ont été pris en compte dans l'étude de validation.

Il est supposé que, pour toute matrice donnée, l'hétérogénéité entre les échantillons de laboratoire est négligeable et que le mesurande est spécifié au regard d'un certain nombre de matrices, parmi lesquelles N matrices sont sélectionnées⁹. La sélection doit dépendre de l'utilisation/du champ d'application prévu de la méthode. Comme expliqué à la section 8, il est recommandé de considérer, au minimum, $N = 12$ matrices.

Une manière simple de caractériser la variation du biais entre différentes matrices consiste à enrichir les N matrices et à obtenir des résultats de mesure en double dans un laboratoire unique pour chaque matrice. Ainsi, la variation du biais entre les matrices (discordance de matrices) peut être distinguée de la variation à l'intérieur de chaque matrice (erreur de répétabilité). Avec cette procédure, la matrice est modélisée comme un effet aléatoire, et le résultat est un écart type caractérisant la variation entre toutes les matrices entrant en ligne de compte dans la spécification du mesurande.

Exemple

Tableau 5: Données tirées d'une expérience pour le calcul des effets de la discordance de matrices (variation du biais entre matrices)

	MV1	MV2
Matrice 1	114,51	112,24
Matrice 2	120,25	111,59
Matrice 3	88,46	86,62
Matrice 4	118,93	102,35
Matrice 5	74,06	80,91
Matrice 6	117,50	102,69
Matrice 7	120,96	109,35
Matrice 8	96,05	92,92
Matrice 9	98,43	87,09
Matrice 10	107,99	117,42
Matrice 11	117,34	126,87

⁹ Par exemple, un certain nombre de types de pommes différents ou un certain nombre de races bovines différentes.

Matrice 12 76,56 109,79

En appliquant la même procédure de calcul qu'à la section 9.1, les estimations de la fidélité suivantes sont obtenues:

Tableau 6: Estimations de la fidélité pour le calcul de la discordance de matrices

S_r	S_{matrix}
9,53	12,24

9.3 PROCÉDURES POUR CARACTÉRISER LA VARIATION INTERLABORATOIRES

Procédure 1: Réaliser une étude de validation interlaboratoires avec, au minimum, $N = 12$ laboratoires et des résultats de mesure en double dans chaque laboratoire. Il faut s'assurer que l'hétérogénéité entre les échantillons de laboratoire est négligeable. De cette manière, il est possible de distinguer la variation entre les laboratoires (biais du laboratoire) de la variation à l'intérieur de chaque laboratoire (erreur de répétabilité). Dans cette procédure, le laboratoire est modélisé comme un effet aléatoire, et le résultat est un écart type caractérisant la variation entre laboratoires.

Exemple

Tableau 7: Données tirées d'une expérience pour le calcul du biais du laboratoire

	MV1	MV2
Labo 1	0,981	1,238
Labo 2	0,182	0,601
Labo 3	1,107	0,994
Labo 4	1,471	1,532
Labo 5	1,169	0,674
Labo 6	0,491	1,271
Labo 7	1,717	0,970
Labo 8	0,931	1,171
Labo 9	1,017	1,248
Labo 10	0,909	0,723
Labo 11	0,812	1,312
Labo 12	1,375	1,719

En appliquant la même procédure de calcul qu'à la section 9.1, les estimations de la fidélité suivantes sont obtenues:

Tableau 8: Estimations de la fidélité pour le calcul du biais du laboratoire

S_r	S_{lab}
0,30	0,23

Procédure 2: Si des données d'essai d'aptitude sont disponibles, et qu'un nombre suffisant de participants (dans l'idéal, au moins 12) ont utilisé la même méthode (idéalement, avec des mesures en double dans chaque laboratoire) – alors ces données peuvent être utilisées pour caractériser la variation entre les laboratoires. Pour garantir une évaluation neutre des données et éviter les conflits d'intérêts, les données doivent provenir de programmes d'essai d'aptitude gérés par les autorités compétentes.

9.4 PROCÉDURES POUR CARACTÉRISER LES CONTRIBUTIONS À L'INCERTITUDE IMPUTABLES AUX ÉTAPES DE LA PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON ET AU SOUS-ÉCHANTILLONNAGE AU SEIN DU LABORATOIRE

Procédures pour caractériser la contribution des étapes de la préparation de l'échantillon et la contribution de l'hétérogénéité de l'échantillon de laboratoire.

Dans le cadre d'une étude collaborative menée conformément aux dispositions de la norme ISO 5725-2, la composante de répétabilité peut traduire, ou non, les contributions

- de la préparation de l'échantillon (toutes les étapes, depuis l'échantillon de laboratoire jusqu'à l'obtention de la prise d'essai)
- de la variation du sous-échantillonnage due à l'hétérogénéité de l'échantillon de laboratoire.

En particulier, si l'étude collaborative a été conduite sur la base d'un matériau de référence qui

- est homogène
- est envoyé aux laboratoires sous la forme de prises d'essai pour lesquelles aucune étape de préparation supplémentaire n'est requise

alors, l'estimation de la répétabilité ne rendra compte d'aucune de ces deux sources d'incertitude.

C'est pourquoi, si l'une quelconque de ces sources d'incertitude entre en ligne de compte (c'est-à-dire influe sur les mesures dans les essais de routine), utiliser des échantillons «réels» dans l'étude de validation. Si ce n'est pas possible (par exemple en raison de problèmes de stabilité), et que du matériau d'essai homogène est utilisé à la place, alors les composantes de la répétabilité liées à la préparation de l'échantillon et/ou au sous-échantillonnage doivent être estimées dans une expérience séparée.

Remarque: La composante de sous-échantillonnage ne doit pas être confondue avec la composante de variation du biais entre matrices (discordance de matrices), qui peut varier considérablement d'un laboratoire à l'autre, faisant ainsi augmenter la composante interlaboratoires (plutôt que la répétabilité).

En l'absence de variabilité fondamentale, une procédure simple pour l'estimation des composantes de la préparation et/ou du sous-échantillonnage consiste à réaliser une expérience interne avec 12 échantillons «réels» (échantillons de routine). Pour chaque échantillon, 2 résultats d'essai sont obtenus dans des conditions de répétabilité. Toute incertitude due à l'hétérogénéité et/ou aux étapes de l'échantillonnage se manifestera sous la forme de l'estimation «à l'intérieur d'un échantillon», si l'on suit le plan d'évaluation décrit aux sections 9.1, 9.2 et 9.3 ci-dessus.

Procédures pour caractériser la variabilité fondamentale

La variabilité fondamentale est une sous-composante du terme de l'erreur de répétabilité du modèle de base présenté à la section 3 et elle désigne la variation irréductible entre les échantillons qui existe toujours, même au degré d'homogénéité le plus élevé que l'on peut obtenir. La variabilité fondamentale traduit l'hétérogénéité au niveau des particules constitutives de l'échantillon; elle a une influence sur l'incertitude des résultats de mesure lorsque l'analyte cible est présente sur des particules porteuses clairsemées¹⁰. La variabilité fondamentale apparaît deux fois: premièrement, pendant l'échantillonnage, et deuxièmement, pendant le sous-échantillonnage en laboratoire, c'est-à-dire lors de l'extraction d'une prise d'essai après l'homogénéisation de l'échantillon de laboratoire. Dans la pratique, la variabilité fondamentale dépassant le seuil négligeable peut être réduite en modifiant la procédure d'essai à deux égards: premièrement, par un broyage ou pulvérisation ou mélange plus fin du matériau d'essai, et deuxièmement, par une augmentation de la taille de la prise d'essai.

Il convient de noter qu'une répartition correcte de la variabilité observée entre l'échantillonnage, le sous-échantillonnage et d'autres composantes de l'incertitude, est réalisable en théorie, mais qu'en revanche, elle est difficile à réaliser concrètement lorsque la variabilité fondamentale est importante. Prenons le cas où le nombre de particules porteuses dans l'échantillon de laboratoire prélevé dans le conteneur ou le lot de produits varie de manière aléatoire entre 0 et 10. La variabilité fondamentale entre les sous-échantillons (prises d'essai) dépendra donc de l'échantillon de laboratoire dans lequel ils ont été prélevés. Dans une situation de ce type, il serait très compliqué de caractériser correctement la variabilité fondamentale. Il serait beaucoup plus efficace de s'assurer que la variation du nombre de particules porteuses entre les différents échantillons de laboratoire est négligeable – en d'autres

¹⁰ La variabilité fondamentale est liée à l'erreur fondamentale de Pierre Gy, voir [23].

termes, de s'assurer que chaque échantillon de laboratoire unique est représentatif du conteneur ou du lot de produits, et d'éliminer ainsi de l'équation la variabilité fondamentale de l'échantillonnage. Souvent, on peut y parvenir en augmentant la taille des échantillons de laboratoire; mais, d'un point de vue général, une évaluation correcte de la variabilité fondamentale nécessite une prise en compte appropriée de l'étape de l'échantillonnage, c'est-à-dire une prise en compte des différentes étapes depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse, comme s'il s'agissait d'un processus unique¹¹.

La question qui se pose est donc la suivante: comment décider si la variabilité fondamentale est, oui ou non, significative? La variabilité fondamentale ne peut pas être caractérisée au moyen d'études classiques de l'homogénéité, comme celles décrites dans les plans standard de la norme ISO 13528 [22] et le Guide ISO 35 [9]. En effet, dans ces plans, il n'est pas possible de distinguer la variabilité fondamentale de l'hétérogénéité de l'échantillon proprement dite, de sorte que la première peut être confondue avec la seconde.

La procédure suivante permet de caractériser la variabilité fondamentale.

Étape 1

Vérifier si l'un des critères suivants est rempli:

Critère 1: l'écart type de répétabilité interne est supérieur à 3 fois la valeur attendue.

Critère 2: l'écart type de répétabilité interne est supérieur à la valeur de l'écart type d'Horwitz.

Critère 3: Des valeurs aberrantes «supérieures» manifestes apparaissent dans les données de contrôle qualité. Par exemple, dans les données de contrôle qualité présentées au tableau 2 (section 9.1), la valeur au jour 7, de 14,54, pourrait être considérée comme une valeur aberrante «supérieure» de ce type. La présence de ces valeurs aberrantes révèle plus clairement que la variabilité étonnement importante qui est observée pourrait être due à une variabilité fondamentale.

Si l'un au moins de ces critères est rempli, passer à l'étape 2.

Étape 2

Réaliser l'expérience suivante:

1. Obtenir 20 résultats d'essai dans des conditions de répétabilité. Calculer la variance correspondante s_1^2 .
2. Multiplier la taille de la prise d'essai par un facteur k (par exemple, tripler la taille de la prise d'essai, $k = 3$). S'il n'est pas possible ou pratique d'augmenter la taille de la prise d'essai, le broyage et l'homogénéisation d'un volume correspondant à une multiplication par k de la taille de la prise d'essai avant de prélever une prise d'essai de la taille d'origine constitue une autre option.
3. Obtenir 20 résultats d'essai dans des conditions de répétabilité sur la base du matériau d'essai finement broyé/ d'une taille supérieure de la prise d'essai. Calculer la variance correspondante s_2^2 .
4. Si le rapport $\frac{s_1^2}{s_2^2}$ est supérieur à 2,17, calculer l'écart type caractérisant la variabilité fondamentale de la manière suivante:

$$s_F = \sqrt{\frac{k}{(k-1)} \cdot (s_1^2 - s_2^2)}$$

¹¹ Prenons l'exemple suivant: un conteneur de 5 t contient une seule particule porteuse correspondant à une concentration d'analyte de 1 µg/kg. Un échantillon de laboratoire de 5 kg est prélevé dans le conteneur. Ainsi, avec une probabilité de 99,9%, l'échantillon de laboratoire ne contiendra aucune particule porteuse et il n'y aura pas de variabilité fondamentale. Cependant, avec une probabilité de 0,1%, l'échantillon de laboratoire contiendra la seule particule porteuse. Dans ce cas, si une prise d'essai de 500 g est prélevée dans l'échantillon de laboratoire, la concentration en analyte dans la prise d'essai sera alors soit de 0 mg/kg (neuf fois sur dix) ou de 10 mg/kg (une fois sur dix). Cela correspond à un écart type (Poisson) de 1 mg/kg – ce qui représente clairement une estimation disproportionnée par rapport à la situation dans le conteneur. Cet exemple montre comment le fait de limiter le calcul de la variabilité fondamentale à l'étape de sous-échantillonnage peut conduire à une erreur grossière dans l'estimation.

5. Si le rapport $\frac{s_1^2}{s_2^2}$ est inférieur à 2,17, alors, la variabilité fondamentale n'est pas significative et n'a pas besoin d'être prise en compte dans l'estimation de l'incertitude de mesure.

Exemple

Tableau 9: Données issues d'une expérience pour le calcul de la variabilité fondamentale

	Expérience 1: Taille de la prise d'essai d'origine	Expérience 2: Taille de la prise d'essai triplée
Échantillon 1	14,0	15,1
Échantillon 2	11,9	13,8
Échantillon 3	10,5	11,8
Échantillon 4	14,9	14,0
Échantillon 5	13,1	11,4
Échantillon 6	9,5	15,7
Échantillon 7	15,6	12,4
Échantillon 8	18,3	11,5
Échantillon 9	12,5	12,1
Échantillon 10	16,4	13,7
Échantillon 11	18,0	15,8
Échantillon 12	14,0	12,5
Échantillon 13	13,0	12,8
Échantillon 14	20,8	15,1
Échantillon 15	10,2	11,8
Échantillon 16	21,5	10,6
Échantillon 17	13,9	11,1
Échantillon 18	17,8	12,9
Échantillon 19	7,7	11,4
Échantillon 20	12,2	16,3

Il convient de noter que, dans l'expérience 1, plusieurs valeurs manifestement plus élevées sont obtenues – ce qui indique que la variabilité fondamentale n'est pas négligeable.

Les variances suivantes et les rapports correspondant sont obtenus:

Tableau 10: Variances et rapports correspondants

s_1^2	s_2^2	s_1^2/s_2^2
13,54	3,05	4,44

Comme on le voit, le rapport s_1^2/s_2^2 est supérieur à 2,17. En conséquence, la variabilité fondamentale est calculée comme suit

$$s_F = \sqrt{\frac{3}{2} \cdot (s_1^2 - s_2^2)} = 3.97.$$

9.5 PROCÉDURES POUR DÉTERMINER L'EXHAUSTIVITÉ DE L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE DÉRIVÉE DES DONNÉES SUR LA FIDÉLITÉ ISSUES D'UNE ÉTUDE COLLABORATIVE

En général, la charge de travail associée à une évaluation quantitative fiable du degré d'exhaustivité d'une estimation de l'incertitude de mesure est dissuasive. C'est pourquoi, une évaluation qualitative est proposée, qui consiste à répondre aux deux questions suivantes.

Les contributions à l'incertitude imputables au sous-échantillonnage et à la préparation de l'échantillon sont-elles intégrées dans l'estimation de la répétabilité et/ou l'estimation de la reproductibilité?

L'intégration ou la non-intégration du sous-échantillonnage dépend de l'échantillon fourni au laboratoire. Si le matériau est broyé/homogénéisé, l'incertitude du sous-échantillonnage n'est pas prise en compte.

Le fait d'intégrer entièrement la préparation de l'échantillon ou de ne pas le faire dépend des étapes de la préparation de l'échantillon qui ont déjà été réalisées par la personne responsable de l'organisation de l'étude collaborative.

Si ces sources d'incertitude n'ont pas été dûment prises en compte dans l'étude collaborative, il convient de procéder aux expériences supplémentaires décrites à la section 9.4.

Les effets de la discordance de matrices sont-ils pris en compte dans l'estimation de la reproductibilité?

En général, ce n'est pas le cas. Les effets de la discordance de matrices peuvent être déterminés uniquement au moyen d'une comparaison avec des valeurs de référence ou au moyen d'expériences d'enrichissement, voir la procédure proposée à la section 9.2. Un autre exemple est présenté dans l'annexe F de la norme ISO TS 23471 [20], où les effets du matériel et de l'opérateur et les effets de la discordance de matrices dus à la disparité des lots et des conditions de stockage sont analysés au moyen d'un plan factoriel.

10 Effets de l'incertitude de mesure sur les plans d'échantillonnage: exemples

Dans les Directives générales sur l'échantillonnage [13], 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 taille de l'échantillon et le critère d'acceptation/la constante d'acceptabilité pour le contrôle par attributs/par mesures sont déterminés sur la base des procédures et des plans d'échantillonnage décrits dans les normes ISO et/ou les directives du Codex. L'incertitude de mesure peut être jugée sans intérêt pour le contrôle par attributs, en revanche, son incidence sur le contrôle par mesures doit être prise en compte.

Dans l'introduction de la norme ISO 3951-1: 2013, il est indiqué que «Le présent document part de l'hypothèse que l'erreur de mesurage est négligeable [...]». Néanmoins, des procédures permettant d'accroître la taille de l'échantillon sont proposées dans l'annexe B de la norme ISO 3951-1 [14] et l'annexe P de la norme ISO 3951-2 [15], pour le cas où l'incertitude de mesure est non négligeable. Il est important de noter que ces procédures sont applicables uniquement si la méthode de mesure n'est pas biaisée, c'est-à-dire si la valeur attendue de l'erreur de mesure est égale à zéro (voir l'annexe P.1 de la norme ISO 3951-2:2013 [15]) [15]. Dans ce cas, la variabilité totale est exprimée comme suit

$$\sigma_{total} = \sqrt{\sigma^2 + \sigma_m^2}$$

où σ désigne l'écart type du procédé et σ_m désigne l'écart type de mesure.

Si σ_m est non négligeable (c'est-à-dire supérieur à un dixième de l'écart type de l'échantillonnage s ou de l'écart type du procédé σ), la taille de l'échantillon n doit être portée, soit à $n^* = n \cdot (1 + \gamma^2)$ où $\gamma = \sigma_m/\sigma$ (l'écart type du procédé σ est connu), soit à $n^* = n \cdot (1 + \tilde{\gamma}^2)$ où $\tilde{\gamma}$ est une limite supérieure estimée de $\gamma = \sigma_m/\sigma$ (l'écart type du procédé σ est inconnu). La constante d'acceptabilité k demeure inchangée. Pour en savoir plus, voir l'annexe P de la norme ISO 3951-2:2013 [15].

Exemple

Il faut évaluer la teneur en sodium dans 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), au niveau de contrôle général II (niveau par défaut), il convient de prélever un échantillon de 30 éléments pour procéder à l'évaluation (norme ISO 3951-2 [15], annexe A (tableau A1) et annexe B (tableau B1)). La production est parfaitement contrôlée et les cartes 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 et n'est donc pas négligeable. Avec $\gamma = \sigma_m/\sigma = 0,5$ et $1 + \gamma^2 = 1,25$ la taille de l'échantillon doit être portée à 38.

En présence de biais, il convient de modifier la procédure ci-dessus. Une possibilité serait de procéder comme indiqué ci-après¹². L'écart type de \bar{x} , la moyenne des n résultats de mesure, est exprimé sous la forme

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sigma^2 + \sigma_0^2}{n} + \sigma_b^2}$$

où σ désigne l'écart type du procédé, σ_0 désigne la composante de répétabilité de l'incertitude de mesure (calculée sur la base de n éléments échantillonnés dans le lot), et σ_b représente les informations disponibles (par exemple, l'écart type interlaboratoires issu d'une étude de validation de méthode) utilisées pour estimer le terme du biais.

La procédure modifiée est la suivante:

1. Augmenter la taille de l'échantillon en supposant qu'il n'y a pas d'erreur de mesure.
2. Calculer $d = \frac{1}{n} - \frac{\sigma_b^2}{\sigma^2}$
3. Si $d \leq 0$, la variabilité plus importante due à un biais ne peut pas être compensée par une augmentation de la taille de l'échantillon.
4. Si $d \leq \frac{1}{2n}$, la compensation du biais au moyen d'une augmentation de la taille de l'échantillon risque de ne pas convenir en raison du grand nombre d'échantillons requis. Il est alors suggéré de réduire le biais ou d'utiliser une autre méthode de mesure.
5. Si $d > \frac{1}{2n}$, calculer la nouvelle taille de l'échantillon de la manière suivante: $n^* = \frac{1 + \frac{\sigma_0^2}{\sigma^2}}{d} = \frac{\sigma^2 + \sigma_0^2}{\sigma^2 - \sigma_b^2}$

Exemple (suite de l'exemple précédent)

Maintenant, l'hypothèse est qu'il existe un biais de la méthode et qu'une estimation σ_b de 0,2 mg/L est disponible. En conséquence, sur la base de la valeur précédemment calculée de $n = 38$, d est calculé et est égal à: $d = 0,016$. Étant donné que $d > \frac{1}{2n} = 0,013$, le calcul de la nouvelle taille de l'échantillon donne $n^* = 77$ (avec $\sigma_0 = \sigma_m = 1$ mg/L).

Procédures pour l'échantillonnage de matériaux en vrac

Des procédures pour l'échantillonnage de matériaux en vrac sont présentées dans la norme ISO 10725:2000 [17]. Comme dans le cas de l'échantillonnage dans des emballages, ces procédures sont valides uniquement si l'on suppose qu'il n'y a pas de biais de la méthode. Des procédures modifiées applicables au cas où il existe un biais de la méthode sont en cours d'élaboration. Pour l'instant, l'analyse se limite au cas où il n'existe pas de biais.

Une incertitude de mesure «dominante» a un effet sur le nombre d'échantillons d'essai par échantillon composite n_T ainsi que sur le nombre de mesures par échantillon d'essai n_M . L'incertitude de mesure est dominante lorsque tant l'écart type de l'échantillon élémentaire σ_I que l'écart type entre les échantillons d'essai σ_P sont largement inférieurs (un dixième voire moins) à l'écart type de mesure σ_M (c'est-à-dire l'incertitude de mesure), qui doit être connu et stable, voir l'annexe B de la norme ISO 10725 [17]. Le nombre de prélèvements d'échantillons par échantillon composite n_I demeure inchangé, que l'incertitude de mesure soit ou non dominante. La masse des prélèvements doit être suffisamment importante pour éliminer la variabilité fondamentale.

Exemple

Il faut évaluer la teneur en cadmium dans un lot de blé en vrac (avec une concentration maximale par exemple, de 0,1 mg/kg). Dans cet exemple, on suppose que les concentrations de cadmium dans le lot sont homogènes, entraînant des écarts types très faibles σ_I et σ_P , estimés à 0,0015 mg/kg et

¹² Cette procédure modifiée est tirée du stade actuel de l'annexe B de la norme ISO/DIS ISO 3951-6 [16].

0,002 mg/kg, respectivement. Les concentrations étant très faibles, une incertitude de mesure relativement élevée $\sigma_M = 0,025$ mg/kg, est obtenue. L'intervalle de discrimination D (la différence entre les niveaux convenus d'acceptation et de rejet fondés sur le risque) est de 0,02 mg/kg.

L'écart type de mesure de $\sigma_M = 0,025$ mg/kg, est donc dominant (le calcul de d_l donne 0,075). Le nombre de prélèvements par échantillon composite est $n_l = 6$, le nombre d'échantillons d'essai par échantillon composite est $n_T = 2$ et le nombre de mesures par échantillon d'essai est $n_M = 2$ (donnant un produit $n_T \cdot n_M = 4$, qui peut être interprété comme une mesure de l'effort d'analyse). L'écart type global cumulé σ_0 est calculé comme suit: $\sqrt{\frac{n_T \cdot n_M}{n_l} \sigma_l^2 + n_M \sigma_P^2 + \sigma_M^2} \approx 0,03$ mg/kg puis divisé par l'intervalle de discrimination D afin d'obtenir l'écart type relatif $d_0 = \sigma_0/D \approx 1,26$. Le tableau B1 de l'annexe B de la norme ISO 10725 [17] permet d'utiliser cet écart type relatif d_0 pour déterminer le nombre ajusté d'échantillons d'essai par échantillon composite $n_T = 2$ (c'est-à-dire n_T demeure inchangé) ainsi que le nombre ajusté de mesures par échantillon d'essai $n_M = 3$, ce qui donne un produit de $n_T \cdot n_M = 6$.

Références

- [1] Évaluation des données de mesure – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, JCGM 100:2008.
- [2] S L R Ellison et A Williams (dir. publ.) Guide EURACHEM/CITAC CG4: Quantifier l'incertitude des mesures analytiques – 3^e édition, QUAM:2012.P1.
- [3] 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.
- [4] ISO 21748:2017, Lignes directrices relatives à l'utilisation d'estimations de la répétabilité, de la reproductibilité et de la justesse dans l'évaluation de l'incertitude de mesure.
- [5] ISO 5725-2:2019, Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.
- [6] B Jülicher, Petra Gowik et Steffen Uhlig (1998) Assessment of detection methods in trace analysis by means of a statistically based in-house validation concept, *The Analyst*.
- [7] B Jülicher, Petra Gowik et Steffen Uhlig (1998) A top-down in-house validation based approach for the investigation of the measurement uncertainty using fractional factorial experiments, *The Analyst*.
- [8] Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM), JCGM 200:2012.
- [9] Guide ISO 35, 4^e édition (2017), Matériaux de référence – Lignes directrices pour la caractérisation et l'évaluation de l'homogénéité et la stabilité.
- [10] ISO/IEC 17025:2017, Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais.
- [11] CXG 59-2006, Directives pour l'estimation de l'incertitude des résultats.
- [12] S Uhlig et P Gowik (2018) Efficient estimation of interlaboratory and in-house reproducibility standard deviation in factorial validation studies, *Journal of Consumer Protection and Food Safety*.
- [13] CXG 50-2004, Directives générales sur l'échantillonnage.
- [14] ISO 3951-1:2022, Règles d'échantillonnage pour les contrôles par mesures – Partie 1: Spécification pour les plans d'échantillonnage simples indexés d'après un niveau de qualité acceptable (NQA) pour un contrôle lot par lot pour une caractéristique qualité unique et un NQA unique.
- [15] ISO 3951-2:2013, Règles d'échantillonnage pour les contrôles par mesures – Partie 2: Spécification générale pour les plans d'échantillonnage simples indexés d'après une limite de qualité acceptable (LQA) pour le contrôle lot par lot de caractéristiques-qualité indépendantes.
- [16] ISO/FDIS 3951-6:2019, Règles d'échantillonnage pour les contrôles par mesures – Partie 6: Spécification pour les plans d'échantillonnage simples pour les contrôles de lots isolés, indexés d'après la qualité limite (QL).
- [17] ISO 10725:2000, Plans et procédures d'échantillonnage pour acceptation pour le contrôle de matériaux en vrac.
- [18] ISO 5725-1:1994, Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 1: Principes généraux et définitions.

- [19] ISO 5725-3:1994, Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 3: Mesures intermédiaires de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée. (Une nouvelle révision est en cours de préparation pour publication.)
- [20] ISO TS 23471:2022, Plans d'expériences pour l'évaluation de l'incertitude – Utilisation de plans factoriels pour la détermination des fonctions d'incertitude.
- [21] S L R Ellison et A Williams (dir. publ.) Guide EURACHEM/CITAC: Metrological Traceability in Chemical Measurement (2^e édition 2019).
- [22] ISO 13528:2022, Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires.
- [23] Gy P M (1979) Sampling of particulate materials – theory and practice. Elsevier, Amsterdam.
- [24] ISO 19036:2019, Microbiologie de la chaîne alimentaire – Estimation de l'incertitude de mesure pour les déterminations quantitatives.