



NOTICE EXPLICATIVE

DU RAPPORT D'ESSAI D'APTITUDE

PHYSICO-CHIMIE CECALAIT

PRINCIPE GENERAL DE TRAITEMENT :

Le principe général de traitement consiste en une évaluation des performances de justesse du laboratoire sur la base des résultats obtenus sur les échantillons envoyés.

Les parties grisées sont des données pour informations et ne rentrent pas dans les critères d'évaluation de la performance de l'essai d'aptitude

➤ Le traitement de répétabilité se présente sous la forme de l'édition des écarts entre doubles par échantillon et calcul de l'écart type de répétabilité du laboratoire SL (**Tableau I**).

➤ Le traitement de justesse se décompose de la façon suivante :

- Calcul des moyennes des doubles envoyés par le laboratoire.

- Calcul des valeurs assignées comme suit :

1) Sélection des laboratoires ayant réalisé les essais dans le délai imparti (défini pour chaque essai d'aptitude)

2) Sélection des laboratoires selon la méthode pratiquée (suivant les critères) et/ou sur la réponse obtenue sur des solutions pures (optionnel suivant les critères)

3) Calcul sur la population de laboratoires sélectionnés d'une valeur assignée par échantillon à l'aide de l'algorithme A de la norme ISO 13528 (moyenne robuste).

- Edition par échantillon des moyennes de doubles, des valeurs assignées calculées et des écarts « moyenne laboratoire - valeur assignée ». Calcul des statistiques de performance : la moyenne des écarts (\bar{d}) et de l'écart type des écarts (Sd) (**Tableau II**).

- Evaluation de la justesse globale du laboratoire sur une cible de conformité (positionnement de chaque laboratoire suivant les statistiques de performance calculées \bar{d} et Sd), **correspondant à l'évaluation de performance du laboratoire (Figure I)**.

- **A titre informatif**, un calcul de score z est réalisé par échantillon (**Tableau III**) ainsi qu'une représentation graphique des valeurs obtenues (**Figure II**).

A) LE TRAITEMENT DE LA REPETABILITE DU LABORATOIRE (Pour information) :

1) Définition :

La répétabilité mesure l'étroitesse de l'accord entre les résultats successifs obtenus sur une matière identique avec la même méthode et dans les mêmes conditions. Elle s'exprime soit à l'aide de l'écart type de répétabilité S_r de la méthode (95% des résultats se répartissent dans une fourchette de $\pm 2.S_r$ autour de la moyenne des taux), soit par r , l'écart maximal entre doubles dans 95% des cas ($r = 2,77.S_r$).

2) Présentation des résultats : Tableau des écarts entre doubles (Tableau I)

La première ligne du tableau (N°) correspond à l'identification des échantillons composant l'essai. La deuxième ligne concerne **les écarts entre doubles de votre laboratoire par échantillon**.

Les valeurs d'écart entre doubles sont à comparer avec la valeur d'écart maximal entre doubles de la méthode normalisée r citée en dessous du tableau.

En fin de ligne vous trouverez l'écart type de répétabilité de votre laboratoire **SL** et le nombre **NL** de résultats pris en compte pour ce calcul.

$$SL = \sqrt{\frac{\sum W_i^2}{2n}} ; W_i : \text{écart entre doubles et } n : \text{nombre d'échantillons}$$

Cette valeur est à comparer avec la limite maximale admissible (Lim SL). En effet, la valeur SL étant une estimation à partir de n échantillons, on admet une tolérance, liée à l'intervalle de confiance du calcul de SL (selon une loi du χ^2 avec un risque unilatéral $\alpha = 5\%$) et calculée à partir du Sr (normatif) : **Lim SL**. Par exemple pour 10 échantillons : Lim SL = 1,35 x Sr.

Ecart entre double par échantillon

SL = écart type de répétabilité du laboratoire

Tableau I : (Pour information) REPETABILITE - Tableau des écarts entre doubles en g / litre

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	SL	NL
ECARTS	0,03	0,08	0,02	0,12	0,05	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00	0,04	20

Valeurs limites selon NF V 04 216 : Ecart entre doubles: r = 0.18 g / litre Limite SL = 1.35 Sr = 0.09 g / litre

ECARTS : Ecarts entre doubles par échantillon du laboratoire ** : valeur manquante
SL : Ecart type de répétabilité du laboratoire
NL : Nombre de déterminations du laboratoire

B) LE TRAITEMENT DE LA JUSTESSE DU LABORATOIRE :

1) Définition

La justesse mesure l'étroitesse de l'accord entre la valeur vraie de la grandeur à mesurer et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant le procédé expérimental un grand nombre de fois.

2) Présentation des résultats

2.1) Tableau de JUSTESSE (Tableau II)

- La 1^{ère} ligne du tableau (N°) correspond à l'identification des échantillons que composent l'essai.
- La 2^{ème} ligne du tableau **MOY** présente **les moyennes des doubles** obtenues par votre laboratoire. Les résultats munis d'un astérisque ont été identifiés comme anormaux selon le test de Grubbs à 5%.
- Les 3^{ème}, 4^{ème} et 5^{ème} lignes correspondent **aux valeurs assignées (REF) le nombre de valeurs retenues et à l'écart type S*** de détermination de cette valeur par échantillon.

2.2) Tableau des scores z (Tableau III) (Pour information)

- La 1^{ère} ligne du tableau (N°) correspond à l'identification des échantillons que composent l'essai.
- La 2^{ème} ligne du tableau **SCORE Z** présente les valeurs par échantillon de score z obtenues par votre laboratoire calculée comme suit :

$$\text{Score } z = \frac{(\text{MOY} - \text{REF})}{S^*}$$

Le calcul des scores z permet une évaluation individuelle, échantillon par échantillon, des performances du laboratoire au regard de la dispersion globale des laboratoires participants. Cette évaluation est donnée strictement à titre informatif et ne rentre pas dans l'évaluation de la performance du laboratoire.

Tableau III: (Pour information) SCOREZ - Tableau des valeurs de SCORE Z

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SCOREZ	- 0,38	- 0,48	- 0,38	+ 0,06	+ 0,02	- 0,40	- 0,14	+ 0,03	+ 0,12	+ 0,18

SCORE Z = (MOY - REF) / S*

N.C. = Valeur de score z Non Calculée

2.3) Tableau de régression linéaire (Tableau IV) suivant les essais d'aptitude et/ou critères (Pour information)

Le tableau présente les résultats de la régression linéaire simple entre les valeurs du laboratoire et les valeurs assignées :

- Equation de régression du type $Y = b.X + a$ (b = pente et a = ordonnée à l'origine de la régression).
- Test t de la pente, qui, si supérieur à la valeur limite de la table (au seuil de 5 %) indique que la pente est significativement différente de 1.00 ($t > 2,26$ pour $n = 10$ échantillons)
- S_{x-y} : Ecart type des écarts
- $S_{y,x}$: Ecart type résiduel de régression
- d moyen : Ecarts moyen des valeurs du laboratoire par rapport à la valeur assignée
- d à xxx : Ecart moyen au niveau de la concentration donnée

Tableau IV: (Pour information) Evaluation des étalonnages des photomètres

REGRESSION LINEAIRE A 1 FACTEUR - (Y = REFERENCE, X = LABORATOIRE)

N°	équation de régression	t pente	ddl	S_{x-y}	$S_{y,x}$	d moyen	d à 25.8	d à 37.1
	Y = 1,0082 x X - 0,24	4,04	8	0,04	0,02	- 0,02	+ 0,0	- 0,1

d moyen : moyenne des écarts x-y;

d à 25.8 et d à 37.1 : écarts estimés à 25.8 et 37.1

S_{x-y} : écart type des écarts;

$S_{y,x}$: écart type résiduel de la régression de y sur x

t pente : test de Student de la pente par rapport à 1

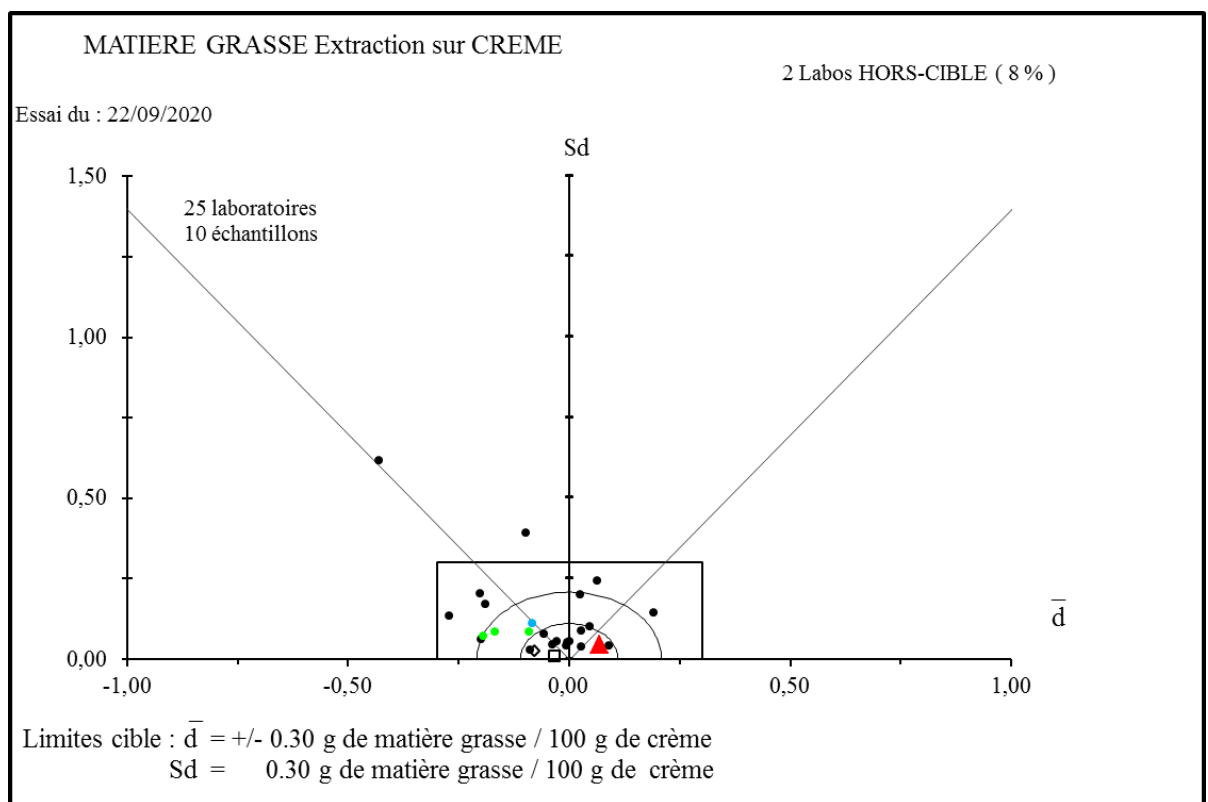
2.4) Cible de conformité personnalisée (Figure 1 associée au tableau II)

La figure représente une cible de conformité générale, tous les laboratoires participants sont représentés à partir de leurs valeurs de \bar{d} et Sd obtenues sur l'essai. Votre laboratoire est représenté par un **triangle rouge** sur ce graphique.

Sur cette figure, \bar{d} est en abscisses, Sd en ordonnées. Une cible (rectangle noir) indique l'objectif de qualité qu'il est souhaitable d'atteindre. Deux droites symétriques représentent les limites significatives de \bar{d} (en fonction de Sd) selon le test de Student à 5% : différences significatives entre la droite et l'axe des abscisses, et non significatives entre les deux droites.

En cas de méthodes différentes pratiquées par les laboratoires, une identification est réalisée par la forme et/ou la couleur du marqueur (la correspondance marqueur - méthode est indiquée sous la cible de conformité).

Cette cible de conformité correspond à l'évaluation de performance de votre laboratoire.



Un positionnement en laboratoire additionnel, des références des groupes de laboratoires français et étrangers sera effectué sur la cible de conformité dans les cas où le nombre de laboratoires étrangers et le nombre de laboratoires français sont supérieurs ou égaux à 5.

Ces deux données sont représentées graphiquement sur la cible de conformité par les symboles suivants

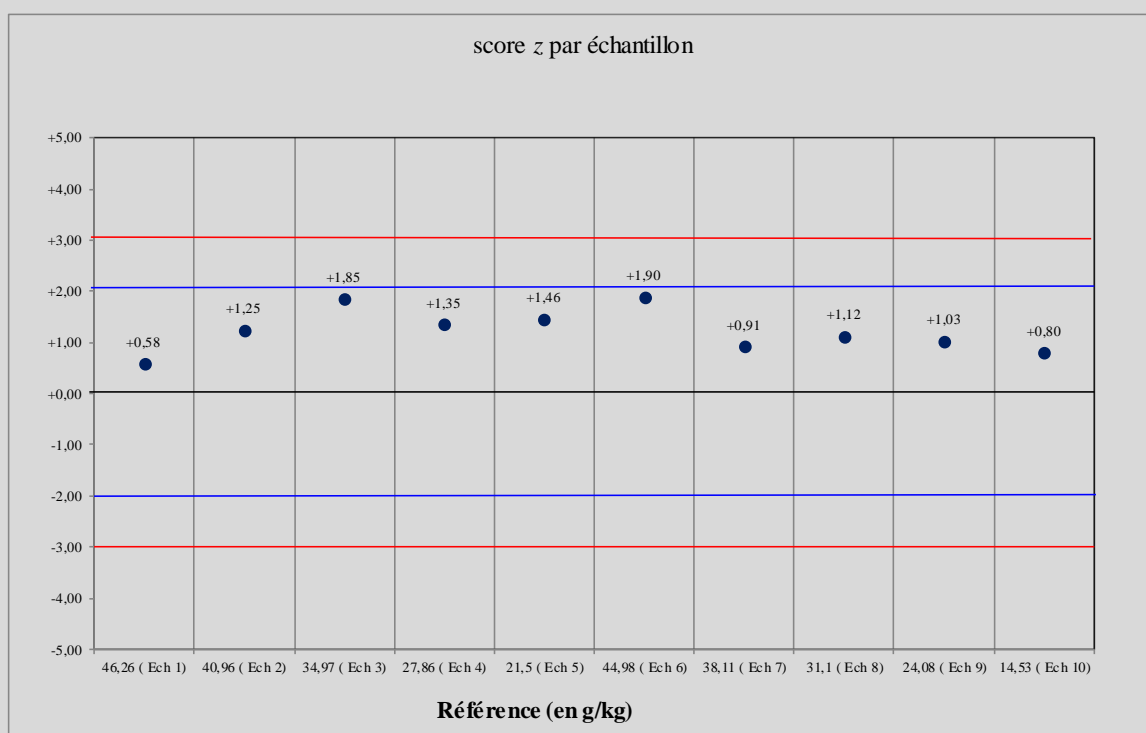
- "moyenne robuste" des xx laboratoires français (Selon ISO 13 528)
- ◇ "moyenne robuste" des xx laboratoires étrangers (Selon ISO 13 528)

2.5) Graphique des scores z (figure 2 associée au tableau II)

La figure représente un positionnement graphique des scores z obtenus pour les n échantillons composant l'essai. En aucun cas, il n'y a de liaison possible entre les scores obtenus sur chaque échantillon afin d'évaluer une performance globale du laboratoire (sur tous les échantillons).

Au mieux, ce graphique permet de visualiser le positionnement de chaque échantillon par rapport aux limites statistiques (± 2 et ± 3 correspondant aux limites d'alerte et d'action) et d'orienter la réflexion du laboratoire sur sa performance sur un ou plusieurs échantillons.

Figure 2 : (Pour information) JUSTESSE - Evaluation des performances individuelles par échantillon selon le principe du score z



$-2 \leq z \leq +2$: satisfaisant

$-3 < z < -2$ ou $+2 < z < +3$: signal d'avertissement

$-3 \geq z \geq +3$: signal d'action

C) EXPLOITATION DES STATISTIQUES DE PERFORMANCE :

1) Cas de dépassement de la limite de tolérance \bar{d}

La moyenne des écarts est un élément indiquant « la justesse moyenne » du laboratoire participant. Dans un premier temps, il est nécessaire d'observer la valeur de Sd :

1.1) Valeur de Sd faible et valeur du test t supérieure à la valeur seuil :

Nous sommes en présence d'un écart quasi constant à tous les niveaux indiquant un biais systématique de justesse. Dans ce cas, la recherche des causes pourra être orientée vers une dérive dans la procédure analytique ou des anomalies de justesse sur un moyen de mesure.

1.2) Valeur de Sd forte et valeur du test t inférieure à la valeur seuil :

Nous sommes en présence d'un biais non systématique indiquant un écart aléatoire suivant les échantillons. Dans ce cas, une investigation plus précise devra être menée pour affiner le diagnostic :

- Recherche d'échantillons aberrants (outliers) et recalcul du \bar{d} et Sd sans l'(les) échantillon(s) pour recommencer le diagnostic à la première étape.
- Influence du taux de l'analyte mesuré (effet niveau)
- Répétabilité anormalement élevée sur un ou plusieurs échantillons (SL > Lim SL ou écart entre double > r).

2) Dépassement de la limite de tolérance Sd

Suivre la procédure décrite au § 1.2.

Suite au diagnostic du type de « défaut » rencontré, une recherche sera menée pour identifier les composantes de la méthode telle qu'elle est pratiquée (processus choisi, matériel, réactifs...) susceptibles de produire le problème rencontré dans l'essai considéré.
