



## **Évaluation de la performance d'un laboratoire en matière de matériaux de référence certifiés PCMRC**

### **1.0 Répétabilité (précision) des résultats d'une méthode d'analyse ou de ceux obtenus dans un laboratoire utilisant la méthode**

Pour évaluer la répétabilité (précision) des résultats d'une méthode d'analyse, ou de ceux obtenus dans un laboratoire utilisant la méthode pour analyser un matériau de référence certifié, il faut connaître l'écart-type moyen intra-laboratoire ( $\sigma_{Rm}$ ) de la valeur propre au matériau certifié. S'il n'est pas fourni dans le certificat, le  $\sigma_{Rm}$  est habituellement disponible dans le rapport de certification ou il peut être fourni sur demande par le PCMRC. Pour déterminer la répétabilité, on mesure le paramètre par l'analyse répétée d'échantillons et on calcule sa valeur moyenne ( $X_L$ ) et son écart-type ( $S_{WL}$ ).

La méthode d'analyse ou le laboratoire qui utilise la méthode sont considérés comme acceptés au plan de la **répétabilité** des résultats si la condition suivante est satisfaite :

$$(S_{WL}/\sigma_{Rm})^2 \leq F_c \quad \text{Éq. 1}$$

où :

$S_{WL}$  = écart-type des résultats obtenus par l'analyse répétée d'échantillons,  
 $\sigma_{Rm}$  = écart-type intra-laboratoire de la valeur propre au matériau certifié,  
 $F_c$  = valeur critique de F à 95 points de pourcentage pour n-1 résultats dans la présente étude et pour le nombre -1 de laboratoires du programme de mesure interlaboratoire. Au cas où ce dernier ne serait pas connu, il faut utiliser 60.

**Nota :** On recommande d'utiliser au moins cinq (5) résultats pour effectuer cette évaluation.

### **2.0 Exactitude des résultats d'une méthode d'analyse ou de ceux obtenus dans un laboratoire utilisant la méthode**

Pour évaluer l'exactitude des résultats d'une méthode d'analyse, ou de ceux obtenus dans un laboratoire utilisant la méthode pour analyser un matériau de référence certifié, il faut connaître l'écart-type inter-laboratoires ( $\sigma_{Lm}$ ) de la valeur propre au matériau certifié. S'il n'est pas fourni dans le certificat, le  $\sigma_{Rm}$  est habituellement disponible dans le rapport de certification ou encore peut être fourni sur demande par le PCMRC.

L'évaluation de l'exactitude des résultats d'une méthode d'analyse ou de ceux obtenus dans un laboratoire utilisant une méthode d'analyse doit reposer sur la valeur moyenne d'au moins deux résultats obtenus par l'analyse répétée d'échantillons. Il est possible d'effectuer une telle évaluation avec un seul résultat, mais la différence permise entre la valeur propre au matériau de référence certifié et cet unique résultat pourrait être trop importante et, par conséquent, rendre l'évaluation non significative.



## 2.1 Évaluation de l'exactitude

La méthode d'analyse ou le laboratoire qui utilise la méthode sont considérés comme acceptés en matière d'**exactitude** des résultats si la condition suivante est satisfaite :

$$|X_C - X_L| \leq 2\sqrt{\sigma_{Lm}^2 + S_{wL}^2/n} \quad \text{Éq. 2}$$

$X_C$  = valeur propre au matériau certifié,

$\sigma_{Lm}$  = écart-type inter-laboratoires de la valeur propre au matériau certifié,

$X_L$  = valeur moyenne des résultats obtenus par l'analyse répétée d'échantillons,

$S_{wL}$  = écart-type de l'analyse répétée des échantillons,

$n$  = nombre de résultats obtenus par l'analyse répétée d'échantillons ( $n$  doit être  $\geq 2$ ).

### 2.1.1 Nombre minimum recommandé de répétition pour la validité de l'essai d'exactitude

Pour être valide, l'essai d'exactitude devrait être conçu pour réduire au minimum la contribution de  $S_{wL}$  dans l'équation 2. La contribution de  $S_{wL}^2$  dans l'équation 2 dépend de sa grandeur par rapport à  $\sigma_{Lm}^2$  et de la valeur de  $n$ . On peut considérer que la contribution de  $S_{wL}^2$  est non significative si elle est inférieure à 5 % de la valeur de l'essai. Le tableau 1 présente la relation existant entre le rapport  $S_{wL} / \sigma_{Lm}$  et la valeur minimale requise de  $n$  pour arriver à ce résultat.

**Tableau 1**

$S_{wL} / \sigma_{Lm}$	Valeur minimale de $n$
$\leq 0,33$	1
0,5	3
0,67	5
1	10
1,5	22

Si les conditions du tableau 1 sont respectées lors de l'essai d'exactitude, l'équation 2 devient:

$$|X_C - X_L| \leq 2 \sigma_{Lm} \quad \text{Éq. 3}$$

### 2.1.2 Relation entre un intervalle de confiance de 95 % pour la valeur recommandée et les paramètres $\sigma_{Lm}$ et $\sigma_{Rm}$

L'intervalle de confiance de 95 % pour un matériau du PCMRC ( $\pm CI$ ) est calculé comme suit :

$$\pm CI = t(0,05, N_C-1) \sigma_C \quad \text{Éq. 4}$$



où :

$t$  = la valeur de la probabilité bilatérale à 95 %, donnée par une distribution de Student pour  $N_C - 1$  degrés de liberté,

$N_C$  = le nombre de laboratoires du programme de certification,

$\sigma_C$  = l'estimation statistique de l'incertitude normalisée de la valeur recommandée :

$$\sigma_C = \sqrt{(\sigma_{Lm}^2 + \sigma_{Rm}^2 / n_c) / N_C} \quad \text{Éq. 5}$$

où  $n_c$  est le nombre moyen de résultats intra-laboratoires obtenus par l'analyse répétée d'échantillons dans le cadre du programme de certification.

Il faut noter que  $\sigma_C$  est l'estimation de l'incertitude-type pour la reproductibilité de la moyenne recommandée dans le cadre d'un programme de certification interlaboratoire d'ampleur et de composition similaires, mais il n'est pas le paramètre recommandé pour l'essai de précision acceptable à utiliser pour les matériaux de référence du PCMRC. Le paramètre pertinent pour l'essai d'exactitude est plutôt  $\sigma_{Lm}$ . Approximativement :

$$\sigma_C \sim \sigma_{Lm} / \sqrt{N_C} \quad \text{Éq. 6}$$

Étant donné que  $N_C$  varie généralement de 10 à 40 dans les programmes du PCMRC,  $\sigma_{Lm}$  pourrait valoir 3 à 6 fois  $\sigma_C$ .

À condition que  $N_C$  soit connu, on peut estimer  $\sigma_{Lm}$  à partir de l'intervalle de confiance négatif et positif des équations 4 et 6:

$$\sigma_{Lm} \sim \pm CI \sqrt{N_C} / t(0.05, N_C - 1) \quad \text{Éq. 7}$$

### 3.0 Références

R. Sutarno et H.F. Steger, 'The use of certified reference materials in the verification of analytical data and methods.', *Talanta* Vol. 32, No. 6 pp 439-445, 1985.

Guide ISO 33 Utilisation des matériaux de référence certifiés



**EXEMPLE 1**

Le laboratoire A a effectué l'analyse du matériau de référence MA-1b du PCMRC, lequel a une teneur en or déterminé.

Paramètre propre au matériau MA-1b	Valeur	Notes
$X_C$ , valeur certifiée	17,0 $\mu\text{g/g Au}$	
$\pm 95\%$ CI	0,26 $\mu\text{g/g Au}$	
$N_C$	33	$\sigma_{Lm} \approx 0,7$ , Éq. 7
$n_C$	5	
$\sigma_{Lm}$	0,70 $\mu\text{g/g Au}$	Tiré de la certification par ANOVA
$\sigma_{Rm}$	0,42 $\mu\text{g/g Au}$	

Laboratoire A	Données d'essai
Résultats	17,8 $\mu\text{g/g}$
	16,5 $\mu\text{g/g}$
	16,8 $\mu\text{g/g}$
	17,4 $\mu\text{g/g}$
	17,1 $\mu\text{g/g}$
Moyenne, $X_L$	17,12 $\mu\text{g/g}$
Écart-type, $S_{WL}$	0,51 $\mu\text{g/g}$

Calculs			Notes
Éq. 1	$(S_{WL}/\sigma_{Rm})^2$	1,46	
Éq. 1	$F_C$	2,53	Estimation avec $N_C \sim 60$ ; lorsque $N_C=33$ , $F_C = 2,67$
Éq. 1		1,46 < 2,53	Répétabilité acceptée.
Éq. 2	$ X_C - X_L $	0,12 $\mu\text{g/g}$	
Éq. 2	$\frac{S_{WL}}{2\sqrt{\sigma_{Lm}^2 + S_{WL}^2/n}}$	1,47 $\mu\text{g/g}$	
Éq. 2		0,12 < 1,47	Exactitude acceptée.
Tableau 1	$S_{WL}/\sigma_{Lm}$	0,73	Éq. 3 valide pour $n \geq 5$
Éq. 3	$2\sigma_{Lm}$	1,4	
Éq. 3		0,12 < 1,4	Accepté en matière d'exactitude avec la contribution de $S_{WL}$ réduite au minimum.

Le laboratoire A est accepté en matière de répétabilité et d'exactitude des résultats en vertu du PCMRC.



**EXEMPLE 2**

Le laboratoire B a effectué l'analyse du matériau de référence CH-3 du PCMRC, lequel a une teneur en or déterminée.

Paramètre propre au matériau CH-3	Valeur	Notes
X <sub>C</sub> , valeur certifiée	1,40 µg/g Au	
± 95 % CI	0,03 µg/g Au	
N <sub>C</sub>	29	σ <sub>Lm</sub> ≈ 0,08, Éq. 7
n <sub>C</sub>	5	
σ <sub>Lm</sub>	0,07 µg/g Au	Tiré de la certification par ANOVA
σ <sub>Rm</sub>	0,11 µg/g Au	

Laboratoire B	Données d'essai
Résultats	1,70 µg/g
	1,88 µg/g
	1,76 µg/g
Moyenne, X <sub>L</sub>	1,78 µg/g
Écart-type, S <sub>wL</sub>	0,09 µg/g

Calculs			Notes
Éq. 1	$(S_{wL}/\sigma_{Rm})^2$	0,68	0,68 < 3,15
Éq. 1	F <sub>C</sub>	3,15	Estimation faite avec N <sub>C</sub> ~ 60 Pour N <sub>C</sub> = 28, F <sub>C</sub> = 3,34
Éq. 1		0,68 < 3,15	Répétabilité acceptée
Éq. 2	X <sub>C</sub> - X <sub>L</sub>	0,38 µg/g	
Éq. 2	$2\sqrt{\sigma_{Lm}^2 + S_{wL}^2/n}$	0,18 µg/g	
Éq. 2		0,38 > 0,18	Exactitude non acceptée
Tableau 1	S <sub>wL</sub> / σ <sub>Lm</sub>	1,3	Il faut que n > 10 pour que l'équation 3 soit valide. La répétition n=3 est probablement insuffisante pour l'essai d'exactitude avec ce S <sub>wL</sub> .

Le laboratoire B est accepté en matière de répétabilité, mais n'est pas considéré comme accepté en matière d'exactitude des résultats en vertu du PCMRC.