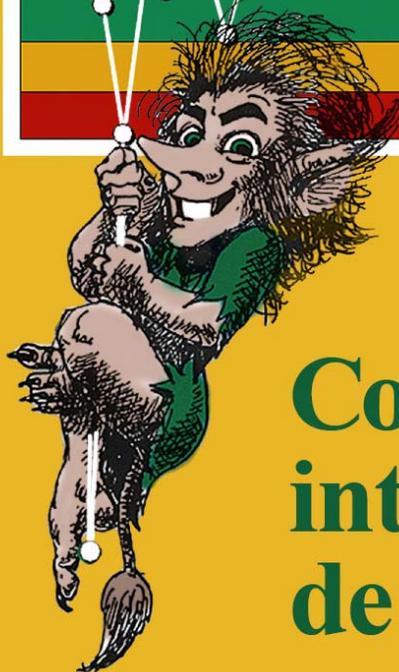
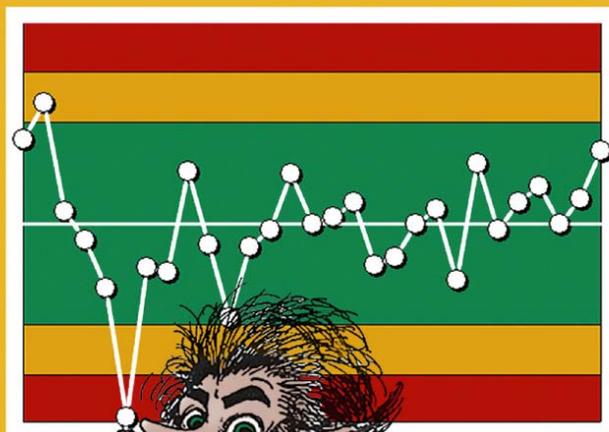




norden

Nordisk InnovationsCenter

RAPPORT DE NORDTEST TR 569



Contrôle interne de la qualité

**Manuel pour les laboratoires
d'analyses chimiques**

Préface

L'objectif de ce manuel est de servir de guide pratique pour le contrôle interne de la qualité . Il est écrit pour **vous** – qui avez comme travail les mesures de routine dans le laboratoire d'analyses.

La première version de *Internal Quality Control (1) – Handbook for Chemical Analytical Laboratories* (Nordic cooperation) a été préparée en 1984, et une version révisée a été diffusée en 1986 en Norvège, mieux connue sous le nom de *Trollboken*(2). L'ouvrage a ensuite été traduit en plusieurs autres langues, et a été largement utilisé comme outil dans les laboratoires d'analyses chimiques, – notamment dans les laboratoires d'analyse de l'environnement . La nouvelle version présentée ici- est une édition améliorée et augmentée, et son objectif est – comme il l'a toujours été – de servir d'outil pratique pour les chimistes analystes qui utilisent les méthodes analytiques dans leur travail quotidien.

Pendant les années qui ont suivi l'élaboration de la première version, il y a eu de nombreux développements dans le domaine de la qualité en analyses chimiques . Tout d'abord les exigences pour l'accréditation des laboratoires d'analyses ont exercé une pression accrue sur les laboratoires pour qu'ils documentent leur qualité analytique, et le contrôle interne de la qualité est une part importante de cette qualité. Lorsque la norme ISO/CEI 17025 a été introduite (3), les concepts d'incertitude de mesure et de traçabilité par rapport à une référence établie ont pris une part importante dans les méthodes d'analyse chimique et microbiologique. Lorsque les laboratoires estiment l'incertitude de mesure, les résultats obtenus par le contrôle qualité interne sont essentiels. Toutes ces nouvelles exigences ont conduit à une révision du manuel.

La structure de l'ouvrage a été modifiée et les chapitres ont été révisés et réactualisés. Plusieurs nouveaux exemples ont été élaborés de manière à démontrer l'applicabilité des méthodes dans les différents domaines de l'analyse chimique.

La partie traitant de la préparation des solutions d'étalonnage et de contrôle pour l'analyse des eaux n' a pas été reprise dans la nouvelle version du manuel car la préparation de ces solutions est décrite en détail dans les nouvelles normes ISO et CEN.

La compilation et l'édition de ce livre ont été rendues possibles grâce à l'aide financière de « The Nordic Innovation Centre/Nordtest » à travers le projet 04038, ainsi que de l'Agence Suédoise de Protection de l'Environnement. Ce travail aurait été impossible sans l'effort du « Nordic working group », comprenant:

Håvard Hovind, NIVA, Norvège
Bertil Magnusson, SP, Suède
Mikael Krysell et Ulla Lund, Eurofins A/S, Danemark
Irma Mäkinen, SYKE, Finlande

Pour leurs commentaires précieux sur le contenu de ce livre, nous remercions Håkan Marklund de l' Agence Suédoise de Protection de l'Environnement. Nous tenons spécialement à remercier Elisabeth Pritchard, LGC, Royaume-Uni pour ses commentaires extensifs. L'équipe de travail remercie également Petter Wang, Norvège, qui a réalisé les dessins de « trolls » pour la première édition du *Troll Book*, et Timo Vänni, de Finlande, qui a préparé les nouvelles illustrations.

Note pour l'édition française:

Nous remercions Christophe Contassot, Suède, pour la traduction française ainsi que Cédric Rivier et Philippe Charlet, Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, France, pour leur aimable coopération. Les dessins de « trolls » (créatures mythiques scandinaves) figurant dans ce livre sont le résultat d'un jeu de mot qui n'a de sens que dans les langues scandinaves (mais aussi en anglais et en français): « contrôle » en norvégien s'écrit « kontroll », qui contient donc le mot troll. Mais les dessins sont à notre avis tellement réussis que nous avons décidé de les garder!

Information pour nos lecteurs

Le manuel commence, juste après l'introduction, avec deux chapitres (2 et 3) portant sur des points généraux de qualité analytique, décrits spécifiquement pour le contrôle interne de la qualité. Ils sont suivis par une introduction concernant le contrôle qualité interne. (*Chapitre 4*).

Les outils de cartes de contrôle sont décrits dans les chapitres qui suivent: cartes de contrôle (*Chapitre 5*), échantillons de contrôle (*Chapitre 6*) et limites de contrôle (*Chapitre 7*). Le *chapitre 8* résume ces outils afin de décrire comment établir un programme de contrôle qualité.

L'utilisation des données obtenues par le contrôle qualité interne est décrite dans les deux chapitres qui suivent:

Le *chapitre 9* explique comment interpréter les données du contrôle qualité après chaque série d'analyses; le *chapitre 10* explique comment il faut revoir le programme de contrôle qualité périodiquement afin de vérifier que le programme est toujours optimal pour contrôler la qualité des analyses.

Les données du contrôle qualité peuvent être utilisées à d'autres fins que le contrôle qualité après chaque série d'analyses. Le *chapitre 10* explique comment l'information sur la reproductibilité, le biais et la répétabilité est obtenue à partir des données du contrôle qualité, et le *chapitre 11* donne des exemples d'autres utilisations des données de contrôle qualité, et traite des principes des cartes de contrôle.

Les *chapitres 12 et 13* donnent des définitions, des équations utiles et des tables statistique pour le contrôle qualité interne et l'utilisation des données figurant sur les cartes de contrôle.

Le *chapitre 14* contient neuf exemples illustrant comment les cartes de contrôle peuvent être effectuées et comment les règles de contrôle et de revue annuelle décrites dans les chapitres 9 et 10 peuvent être appliquées concrètement. Dans le dernier exemple (8), nous présentons un exemple détaillé de revue des limites préliminaires de contrôle et sur la façon d'établir de nouvelles limites de contrôle en se basant sur des données supplémentaires.

Le *chapitre 15* est une liste de références et d'ouvrages supplémentaires conseillés.

Certains symboles et abréviations courants figurant dans ce manuel sont énumérés ci-dessous: Des explications complètes sont données au *chapitre 12*.

n	Nombre de valeurs
s	Ecart-type
\bar{x}	Valeur moyenne
R_w	Reproductibilité intra-laboratoire
<i>MRC</i>	Matériau de Référence Certifié
<i>LA</i>	Limite d'action
<i>LS</i>	Limite de surveillance
<i>LC</i>	Ligne centrale
<i>CQ</i>	Contrôle Qualité

TABLE DES MATIÈRES

1.	Introduction	1
2.	Incertitude de mesure et reproductibilité intra-laboratoire	3
3.	Exigences pour la qualité analytique	9
4.	Principes de qualité pour les cartes de contrôle.....	11
5.	Différents types de cartes de contrôle.....	13
6.	Différents types d'échantillons de contrôle	15
7.	Etablir les limites de contrôle	17
8.	Construire un programme Contrôle Qualité	21
9.	Interprétation quotidienne du contrôle qualité.....	23
10.	Evaluation à long terme des données du contrôle qualité.....	25
11.	Autres utilisations des données de contrôle qualité.....	27
12.	Expressions/termes et équations	29
13.	Tableaux.....	33
14.	Exemples	35
15.	Références	46

1. Introduction

Selon la norme ISO/CEI 17025 (3), le laboratoire doit suivre des procédures de contrôle qualité pour assurer la validité des essais entrepris. Les données en résultant doivent être enregistrées de manière à pouvoir détecter des tendances, et là où c'est praticable, utiliser des techniques statistiques pour la revue des résultats. Le contrôle doit inclure l'usage régulier du **contrôle qualité interne**. Les données du contrôle qualité sont analysées et quand il s'avère qu'elles sont en dehors des critères prédéfinis, un plan d'action est mis en place pour corriger le problème et prévenir la diffusion de résultats incorrects.

Le contrôle qualité dans les laboratoires d'analyses chimiques implique une évaluation continue et critique des méthodes analytiques et des modes opératoires propres au laboratoire. Le contrôle comprend le processus analytique qui commence avec l'introduction dans le laboratoire de l'échantillon à analyser, et finit avec le rapport d'analyse. L'outil le plus important dans ce contrôle qualité est l'usage des cartes de contrôle. L'idée de base implique que le laboratoire analyse les échantillons de contrôle avec les échantillons de routine.

Les valeurs obtenues sont tracées sur une carte de contrôle. De cette manière, il est possible de démontrer que la procédure de mesure opère à l'intérieur des limites fixées. Si une valeur de contrôle se trouve à l'extérieur des limites, aucun résultat d'analyse n'est rapporté, et des mesures correctives doivent être entreprises afin d'identifier les sources d'erreur, et de les éliminer. La Figure 1 est un exemple de carte de contrôle la plus commune, la carte pour la moyenne \bar{X} (dorénavant nous la nommerons Carte X).

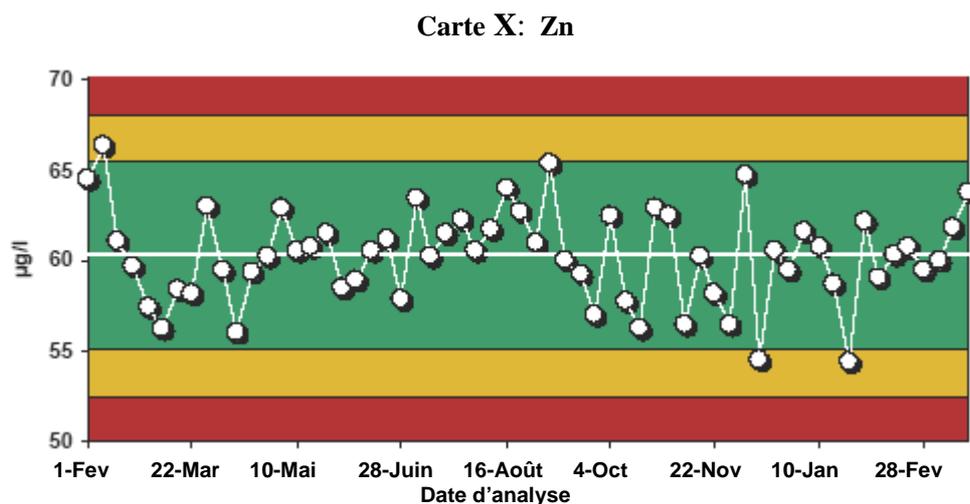


Figure 1. Exemple de carte de contrôle pour la détermination de zinc dans de l'eau. Toutes les valeurs de contrôle dans la partie verte (entre les limites de surveillance) montrent que la détermination de zinc opère à l'intérieur des limites autorisées, et les résultats obtenus sur les échantillons de routine sont rapportés. Les valeurs de contrôle dans la partie rouge (à l'extérieur des limites d'action) montrent clairement qu'il y a erreur, et aucun résultat d'échantillons de routine n'est rapporté. Une valeur se situant dans la partie jaune est évaluée selon des règles spécifiques.

Lorsqu'un programme de contrôle qualité est établi, il est essentiel d'être conscient des **exigences** sur les résultats d'analyse et de l'utilisation qui sera faite de ces résultats. Cela implique le concept *d'adéquation aux besoins*. A partir de l'**exigence** des résultats d'analyse, l'analyste construit le programme de contrôle :

- Type d'échantillon CQ
- Type de cartes de contrôle
- Limites de contrôle – limites de surveillance et d'action.
- Fréquence du contrôle

Quand le programme de contrôle prend en compte le processus analytique entier, qui commence avec l'introduction dans le laboratoire de l'échantillon à analyser et finit par le rapport d'analyse, les résultats du contrôle vont permettre d'évaluer la *reproductibilité intra-laboratoire*. Celle-ci indiquera la dispersion des résultats d'analyse si le même échantillon est donné au laboratoire à différentes occasions.

Les résultats du programme de contrôle peuvent être utilisés de plusieurs façons; l'analyste dispose d'un outil d'assurance qualité important pour son travail quotidien, le client peut se rendre compte de la performance du laboratoire, et ce dernier peut utiliser les résultats dans son estimation de l'incertitude de mesure.

Le Contrôle Qualité doit faire partie d'un système qualité et régulièrement être l'objet d'un passage en revue formel. D'autres éléments importants du système qualité sont la participation à des comparaisons inter-laboratoires (essais d'aptitude), l'utilisation de Matériaux de Référence Certifiés et le processus de validation de méthodes.

En pratique, il est nécessaire que le contrôle qualité se limite à satisfaire les exigences portant sur les résultats d'analyse – un bon équilibre entre le nombre de contrôles et le nombre d'analyses d'échantillons est essentiel.

L'objectif de ce manuel est de décrire un système de contrôle qualité interne *répondant aux besoins* des laboratoires d'analyses chimiques. L'approche adoptée est générale, mais les exemples cités proviennent surtout d'analyses environnementales.

2. Incertitude de mesure et reproductibilité intra-laboratoire

Ce chapitre introduit la terminologie utilisée en qualité et décrit le fondement statistique du contrôle qualité.

Les chimistes analystes savent qu'un laboratoire se doit de démontrer la qualité des résultats d'analyse. Selon les exigences du client, le paramètre de qualité qui importe est soit la dispersion dans les résultats (répétabilité ou reproductibilité), soit l'incertitude de mesure.

Le contrôle qualité interne donne en général une indication de la *reproductibilité intra-laboratoire*, R_w , qui montre au client la variation possible des résultats d'analyse si le même échantillon est donné au laboratoire en janvier, juillet ou décembre. L'incertitude de mesure indique au client l'écart possible pour une valeur particulière¹ par rapport à une valeur de référence ou par rapport à une valeur moyenne provenant d'autres laboratoires compétents analysant le même échantillon.

Du point de vue du laboratoire, l'écart par rapport à une valeur de référence peut être décrit par l'échelle de laboratoire (4), voir Figure 2.

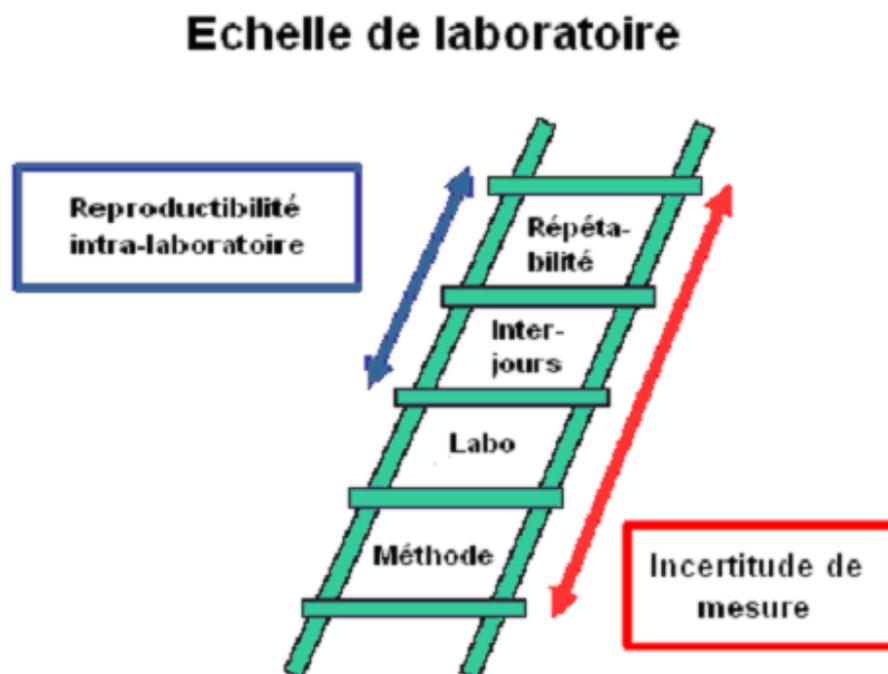


Figure 2. L'échelle pour une procédure de mesure adoptée dans un laboratoire.

1 ^{ère} étape	Le biais de la méthode, un effet systématique en relation directe avec la méthode utilisée
2 ^{ème} étape	Le biais de laboratoire, un effet systématique (pour un laboratoire individuel)
3 ^{ème} étape	La variation inter-jours, étant une combinaison d'effets aléatoires ou systématiques, en relation directe avec les effets de durée, parmi d'autres effets.
4 ^{ème} étape	La répétabilité, étant un effet aléatoire se produisant entre des mesures répétées effectuées lors d'une même série d'analyse. L'hétérogénéité de l'échantillon fait partie de cette répétabilité

¹ ou, plus strictement, l'étendue de valeurs possibles d'un résultat à un niveau de confiance donné.

Pour une mesure individuelle d'un échantillon dans une matrice donnée, les quatre étapes de l'échelle sont les suivantes: 1) la méthode en tant que telle, 2) la méthode telle qu'elle est utilisée dans le laboratoire, 3) les variations inter-jours du laboratoire, 4) la répétabilité de l'échantillon en question. Chacune de ces étapes de l'échelle ajoute sa propre incertitude. La *reproductibilité intra-laboratoire*, R_w , comprend les étapes 3 et 4 – la variation inter-jours et la répétabilité. Des comparaisons interlaboratoires répétées montrent le biais du laboratoire, 2^{ème} étape, et si différentes méthodes sont utilisées, la variation du biais de méthode, 1ère étape. *L'incertitude de mesure* comprend normalement toutes les étapes.

L'incertitude de mesure, ainsi que l'exactitude, est donc une combinaison d'effets aléatoires et d'effets systématiques. Ceci est illustré dans la *Figure 3*, où différentes exigences sur l'incertitude de mesure sont représentées par un petit et un grand cercle vert.

Pour en savoir plus sur l'incertitude de mesure, nous recommandons le Nordtest (5) et le guide Eurachem (6).

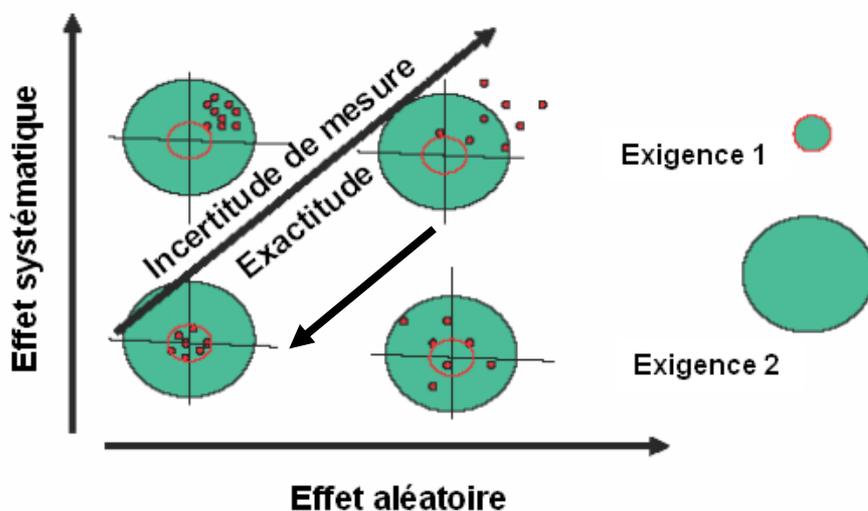


Figure 3. Les effets aléatoires et les effets systématiques sur les résultats d'analyse et l'incertitude de mesure peuvent être illustrés par la performance d'une personne s'entraînant à atteindre une cible – la valeur de référence ou la valeur vraie. Chaque point représente un résultat d'analyse rapporté. Les deux cercles représentent les différentes exigences sur la qualité d'analyse. A l'intérieur de la cible d'en bas à gauche, l'exigence 1 est remplie, tandis que l'exigence 2 est remplie dans tous les cas sauf celui d'en haut à droite. La flèche d'en haut à gauche représente une situation typique pour la plupart des laboratoires.

Répétabilité et reproductibilité

On utilise la notion de *répétabilité* quand un échantillon (ou plusieurs échantillons identiques) est analysé plusieurs fois dans un court intervalle de temps (c'est à dire dans la même journée), par la même personne dans un laboratoire, et par le même instrument. La dispersion des résultats en de telles conditions représente la plus petite dispersion qu'un analyste puisse obtenir.

On utilise la notion de *reproductibilité* quand un échantillon est analysé sous des conditions variées, par exemple quand les analyses sont conduites à différentes occasions, par plusieurs personnes, avec des instruments différents, dans différents laboratoires et peut-être aussi différentes procédures analytiques.

La *reproductibilité intra-laboratoire* (fidélité intermédiaire) se situe entre ces deux cas limites.

Biais

Il y a biais quand les résultats ont tendance à être toujours supérieurs ou inférieurs à la valeur de référence. Des modifications dans la valeur du biais peuvent apparaître au cours du temps causés par les changements des conditions du laboratoire ou de nouveaux instruments. Pour des

modifications mineures, il est parfois difficile de dire si les effets sont systématiques ou aléatoires (10):

- Instabilité des échantillons pouvant se manifester entre le prélèvement et leurs analyses
- Incapacité de déterminer toutes les formes pertinentes de l'analyte
- Interférences
Une réaction vis-à-vis d'une autre substance dans la matrice peut aussi causer un effet de ce type. Si la pente de la courbe d'étalonnage pour les solutions étalon diffère de celle des échantillons naturels, il y a aussi un effet systématique
- Biais d'étalonnage
Si les échantillons et les étalons sont traités différemment, ou si la matrice est différente, ceci peut représenter une source d'erreur potentiellement grave. L'impureté du produit chimique utilisé pour préparer les étalons est, bien entendu, une autre cause d'effet systématique, de même si la courbe d'étalonnage est supposée être linéaire dans un domaine de concentration donné alors qu'elle ne l'est pas
- Biais dû à la correction du blanc
Si la correction du blanc est trop élevée ou trop basse, et si le blanc et l'échantillon ne sont pas traités de la même manière

Variation aléatoire et distribution normale

Les variations véritablement aléatoires présentent une distribution normale et sont causées par les variations irrégulières et incontrôlables des nombreux facteurs affectant le résultat d'analyse: légères différences de volume des réactifs ajoutés, différentes durées de réaction, contaminations par le matériel de laboratoire et par l'environnement, instabilité de l'instrument, incertitude des lectures, variations de température, différentes solutions étalon etc.

Tableau 1. Exemple de valeurs obtenues à travers un contrôle qualité interne d'un laboratoire, pour une solution contenant 60,0 µg/l de zinc

64,5	66,3	61,1	59,7	57,4	56,2	58,4	58,2	63,0	59,5
56,0	59,4	60,2	62,9	60,5	60,8	61,5	58,5	58,9	60,5
61,2	57,8	63,4	60,2	61,5	62,3	60,5	61,7	64,0	62,7
61,0	65,4	60,0	59,2	57,0	62,5	57,7	56,2	62,9	62,5
56,5	60,2	58,2	56,5	64,7	54,5	60,5	59,5	61,6	60,8
58,7	54,4	62,2	59,0	60,3	60,8	59,5	60,0	61,8	63,8

Si on analyse un échantillon plusieurs fois, on n'obtient pas une série de résultats identiques. Les valeurs sont plus ou moins répandues à l'intérieur de certaines limites. Les résultats varient aléatoirement, et il est impossible de prédire dans quelle direction ils varient, et à quel degré. Comment peut-on décrire la distribution des résultats, et obtenir une mesure pour la variation aléatoire? En examinant les valeurs de contrôle dans le *tableau 1*, on ne peut pas se faire une idée claire de la variation analytique.

Une présentation graphique des résultats nous donne une image beaucoup plus claire de leur étendue. La *Figure 4* est un histogramme dans lequel les valeurs de contrôle sont rassemblées en groupes selon leur niveau de concentration.

Chaque groupe est représenté par une colonne dont la hauteur indique combien de résultats sont contenus par le groupe.

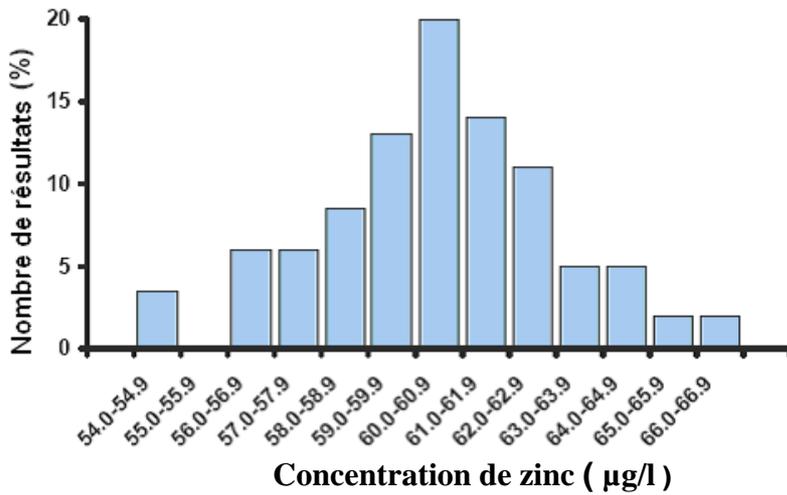


Figure 4. Un histogramme illustrant la distribution des valeurs de contrôle du tableau 1. Les résultats sont triés en groupes définis par la gamme de concentrations. Chaque groupe est représenté par une barre dont la hauteur correspond au nombre de résultats ainsi groupés, calculé en % du nombre total de résultats.

Si on augmente le nombre de mesures et si on rassemble les valeurs en groupes avec des barres de plus en plus étroites, on s'approche de la courbe lissée de la Figure 5. Ceci est un exemple de courbe de fréquence, la courbe de distribution normale, qui constitue la base des cartes de contrôle utilisées pour le contrôle qualité interne.

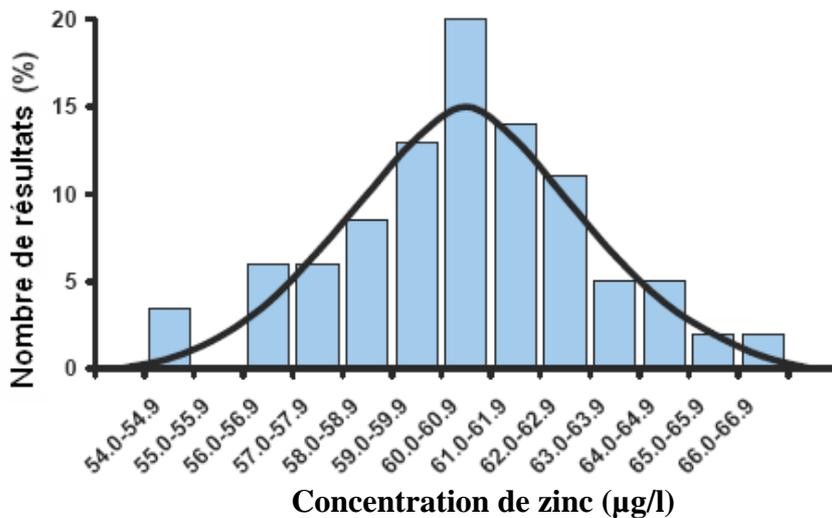


Figure 5. La relation entre la courbe de distribution normale et l'histogramme. La courbe de distribution normale se base sur les mêmes données que celles de l'histogramme (Figure 4).

Il est supposé qu'on applique des méthodes statistiques, basées sur la courbe de distribution normale, pour traiter les données de contrôle. Cependant, au cours d'une plus longue période de temps dans un laboratoire, le biais peut varier avec le temps, ce qui peut entraîner toutes les valeurs de contrôle à se situer au dessus (ou en dessous) de la valeur moyenne pendant un certain temps. Ces résultats ne sont pas statistiquement contrôlables, mais peuvent quand même être acceptables si les résultats se situent à l'intérieur des limites de surveillance.

Lorsque les résultats présentent une distribution normale, la valeur moyenne \bar{x} est définie par la position du maximum de la courbe. La forme de la courbe est déterminée par la dispersion des résultats individuels, exprimés par l'écart-type, s . Ceci est illustré par la *Figure 6*.

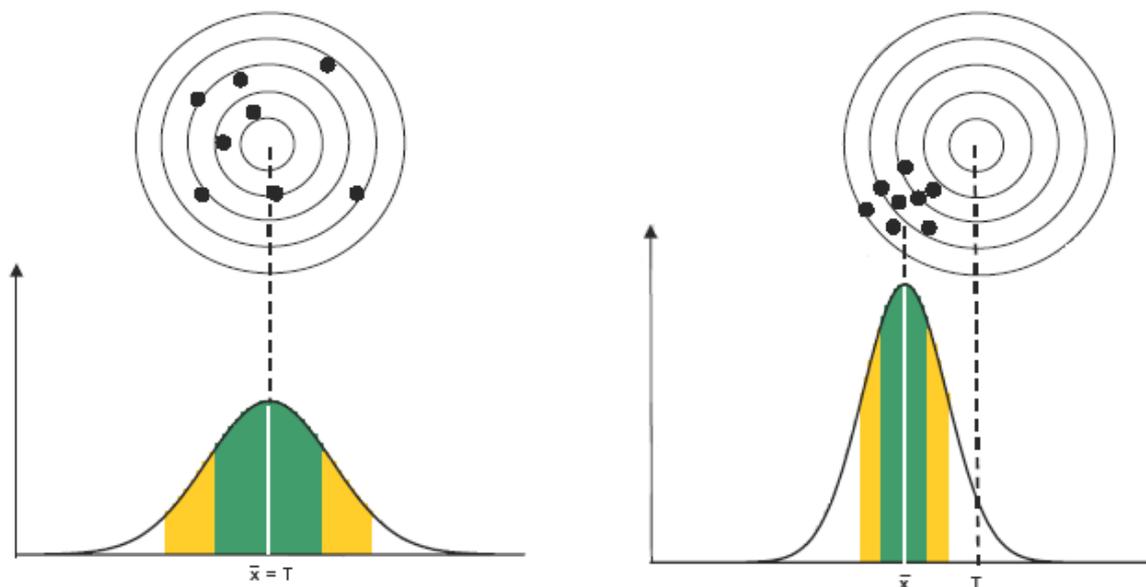


Figure 6. La forme de la courbe de distribution normale dépend de la dispersion des données d'analyse, c'est-à-dire de la reproductibilité intra-laboratoire: une reproductibilité faible donne un écart-type élevé, et la courbe correspondante est large (gauche). Si la reproductibilité est élevée, l'écart-type est faible et la courbe de distribution est étroite (droite). La position du maximum indique la justesse de l'analyse: dans le premier exemple la valeur moyenne coïncide avec la valeur vraie. Dans l'exemple à droite, les résultats sont systématiquement trop bas (\bar{x} est la valeur moyenne, et T est la valeur vraie ou valeur de référence; le biais est calculé en tant que $\bar{x} - T$).

En se basant sur une distribution normale, on peut calculer une étendue théorique des résultats autour de la valeur moyenne, voir *figure 7*. Environ 95 % des résultats sont situés à l'intérieur de la valeur moyenne \pm deux fois l'écart-type, et 99,7 % des résultats sont situés à l'intérieur de \pm trois fois l'écart-type. Ces propriétés sont appliquées pour la construction de cartes de contrôle.

Lorsque la *reproductibilité intra-laboratoire* et *l'incertitude de mesure* sont rapportées à un client, cela est fait avec un niveau de confiance de 95 %, c'est-à-dire \pm deux fois l'écart-type. Cela veut dire que 19 résultats sur 20 seront à l'intérieur de cette étendue de mesure. Le niveau de confiance de 95% est également souvent choisi lorsqu'une incertitude de mesure élargie est rapportée à un client, étant souvent aussi \pm deux fois l'incertitude-type pour les mesures chimiques.

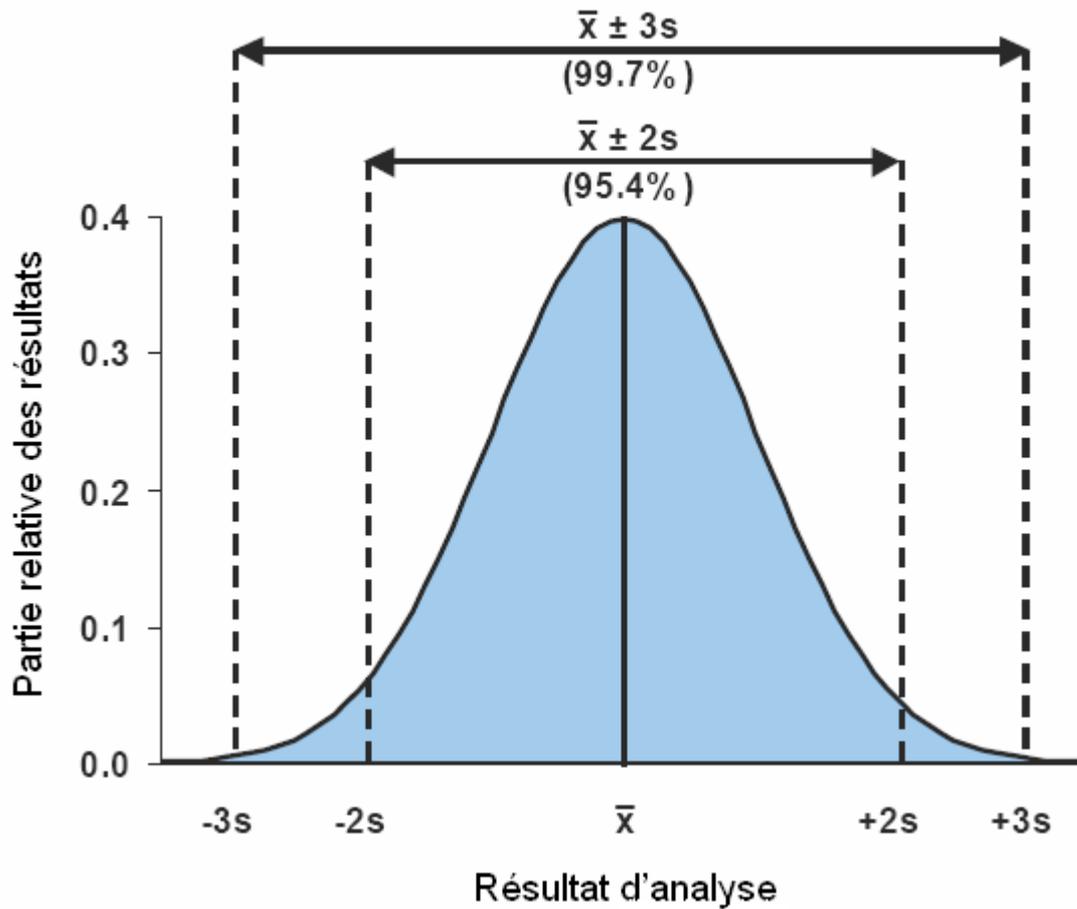


Figure 7. Une courbe de distribution normale illustrant la probabilité d'un résultat d'être situé à l'intérieur des limites données (\bar{x} est la valeur moyenne, s est l'écart-type).

3. Exigences pour la qualité analytique

Il est montré dans ce chapitre comment un analyste peut traduire l'exigence de qualité du client en des termes applicables au contrôle qualité interne, c'est à dire la reproductibilité intra-laboratoire (S_{RW}).

Un résultat analytique ne peut jamais être parfaitement "correct" à strictement parler, car une mesure effectuée deux fois donnera toujours deux résultats légèrement différents. Ce qui est en revanche possible est de présenter un résultat avec une incertitude adaptée à l'exigence du client, c'est-à-dire un résultat *répondant au besoin*. De ce fait il est nécessaire de savoir quelle utilisation sera faite des résultats avant de pouvoir définir les exigences qualité.

La Figure 3 du 2^{ème} chapitre illustre le fait qu'une qualité suffisante pour un besoin donné ne l'est pas forcément pour d'autres. Il est également extrêmement important de se rappeler que c'est toujours l'utilisation finale des données qui définit la qualité nécessaire. Les données peuvent être trop mauvaises pour être utiles, mais elles peuvent aussi être « trop » bonnes, c'est-à-dire trop chères ou trop lentes à obtenir!

Un exemple: des analyses d'eaux usées sont normalement conduites pour veiller à ce que les limites de qualité autorisées ne soient pas dépassées. Ces niveaux de concentration sont relativement élevés par rapport à ceux trouvés dans un fleuve ou un lac non-pollué. La limite de détection exigée peut donc être relativement élevée, mais l'incertitude de mesure doit être adéquate pour s'assurer qu'une bonne décision soit prise quant à la limite de concentration autorisée.

Celui ou celle qui utilise les résultats s'attend à pouvoir se fier aux données, mais la plupart du temps n'a pas les connaissances spécialisées nécessaires pour expliquer ce dont il a besoin exactement, et s'attend à ce que le laboratoire lui fournisse la meilleure solution au problème – c'est-à-dire livrer un résultat répondant au besoin. Le défi du laboratoire est de comprendre les besoins de l'utilisateur. Si le laboratoire est accrédité, la norme ISO / CEI 17025 oblige le laboratoire à évaluer les besoins de l'utilisateur avant de mettre en route les analyses.

Heureusement, la majorité des utilisateurs recherchant un composé particulier dans une matrice particulière, par exemple la présence d'ions ammonium dans l'eau potable, aura besoin des analyses pour le même objectif et aura donc les mêmes exigences de qualité. Le laboratoire n'a pas besoin de réfléchir attentivement à ce sujet chaque jour, mais peut construire un programme de contrôle qualité de manière à ce que les résultats aient la qualité en adéquation au besoin.

Cependant, la qualité adéquate doit être définie. Dans certains cas, les autorités nationales ou locales définissent la qualité exigée pour les analyses. Par exemple, la directive européenne sur l'eau potable 98/83/EC comporte des exigences qualité. Si aucune de ces exigences nationales ou locale n'est remplie, le laboratoire se doit de définir ses propres exigences, préférablement en coopération avec l'utilisateur des résultats.

L'expérience a montré que l'incertitude dans la plupart des systèmes analytiques est proportionnelle au niveau de concentration jusqu'à une valeur limite de basse concentration où l'incertitude demeure constante, même si le niveau de concentration de l'échantillon décroît. Les



exigences qualité se résument donc souvent à deux valeurs, l'une donnée en niveaux de concentration (décrivant ainsi la limite d'incertitude minimale à un niveau bas de concentration), l'autre en % (décrivant la composante proportionnelle d'incertitude à des concentrations plus élevées).

Les exigences concernant la limite d'incertitude minimale sont souvent décrites comme un pourcentage de la concentration d'intérêt primordial. La « concentration d'intérêt primordial » peut par exemple être la limite de qualité de l'eau.

Les exigences qualité peuvent être établies en tant qu'exigences concernant l'incertitude de mesure, mais il est habituel d'exprimer ces exigences en utilisant les caractéristiques qualité pouvant être mesurées directement, par exemple à travers un contrôle qualité interne. La caractéristique de qualité nécessaire pour le contrôle qualité interne est la *reproductibilité intra-laboratoire*, s_{RW} . L'exemple ci-dessous montre comment commencer avec les exigences qualité et à partir de cela, comment répondre à la demande de reproductibilité intra-laboratoire..

Un exemple:

Assumons qu'un client demande de déterminer le niveau de concentration total d'azote dans l'eau résiduaire et que la limite acceptable de la concentration totale d'azote dans l'effluent à analyser soit de 10 mg/l.

La tâche du laboratoire est de veiller à ce que l'incertitude de mesure soit aussi basse que possible pour les concentrations proches de la valeur limite de 10 mg/l. Une recommandation générale dans de nombreuses directives de l'U.E. est une s_{RW} de 5 % à ce niveau.²

La plupart des laboratoires peuvent analyser les niveaux d'azote total avec un s_{RW} relatif de 5%. Il est important de s'assurer que la qualité optimale soit atteinte pour les concentrations proches de la valeur limite. Une exigence raisonnable serait donc de pouvoir réaliser une analyse avec un s_{RW} de 5%, non seulement à un niveau de 10 mg/l, mais aussi à la moitié de ce niveau, 5 mg/l. Le s_{RW} maximum exigé mesuré en unités de concentration sera donc de 5% de $\frac{1}{2} \cdot 10 \text{ mg/l} = 0,25 \text{ mg/l}$.

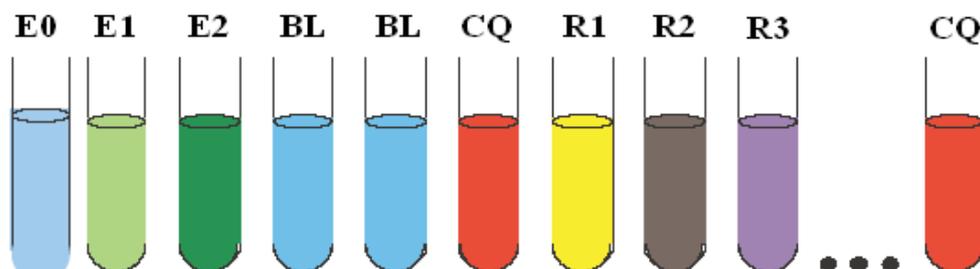
Il en résulte les exigences suivantes pour le s_{RW} : 0,25 mg/l ou 5%, en prenant le plus fort des deux. En pratique cela veut dire que pour toutes les concentrations inférieures à 5 mg/l, le s_{RW} exigé est de 0,25 mg/l. A partir de 5 mg/l et plus haut l'exigence est de 5% s_{RW} .

² Un exemple est la directive de l'U.E. concernant l'eau potable ayant une exigence de précision ($2 s_{RW}$) de 10 % de la valeur limite pour la plupart des paramètres. La définition de précision dans la directive est la suivante: « *La précision est l'erreur aléatoire et est exprimée en général comme l'écart-type (à l'intérieur du lot et entre les lots) de l'éventail des résultats sur la moyenne. Une précision acceptable est égale à deux fois l'écart-type.* ». Il faut noter qu'en métrologie (13), le terme « précision » n'est pas défini. Il convient de lire « fidélité » à la place de précision.

4. Principes de qualité pour les cartes de contrôle

Ce chapitre décrit les principes de qualité pour les cartes de contrôle et comment procéder dans le laboratoire pour l'analyse des échantillons et pour la représentation graphique et l'évaluation des résultats.

L'utilisation des cartes de contrôle est un outil puissant et simple pour le contrôle qualité quotidien du travail analytique de routine. L'idée de base est que le laboratoire analyse des échantillons de contrôle en même temps que les échantillons de routine au cours d'une même série d'analyses (Figure 8). Les échantillons de contrôle peuvent consister en solutions étalon, échantillons de routine, échantillons blancs, matériaux de contrôle interne, et matériaux de référence certifiés.



E1-E2 Solutions Etalon
 BL Blancs
 CQ Echantillons de contrôle qualité
 R1... Echantillons de routine

Figure 8. Exemple d'analyse de deux échantillons de contrôle au cours d'une même série d'analyses.

Les valeurs de contrôle sont tracées immédiatement après l'analyse sur la carte de contrôle. Lorsque vous rapportez les valeurs de contrôle, nous recommandons:

- d'ajouter un chiffre significatif supplémentaire par rapport aux résultats de routine.
- de rapporter les valeurs inférieures aux limites fixées.(LQ)
- de rapporter les valeurs négatives

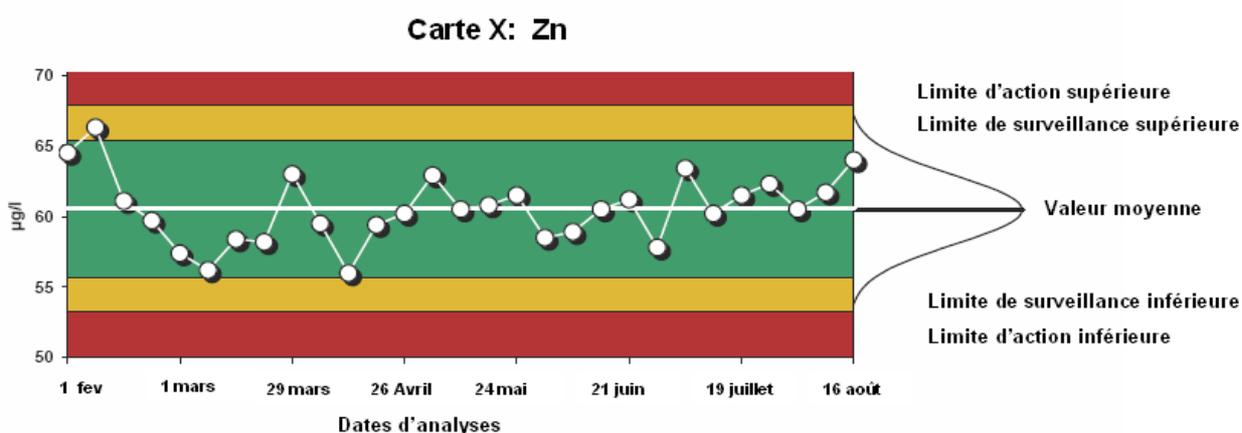


Figure 9. La relation entre la courbe de distribution normale et la carte de contrôle.

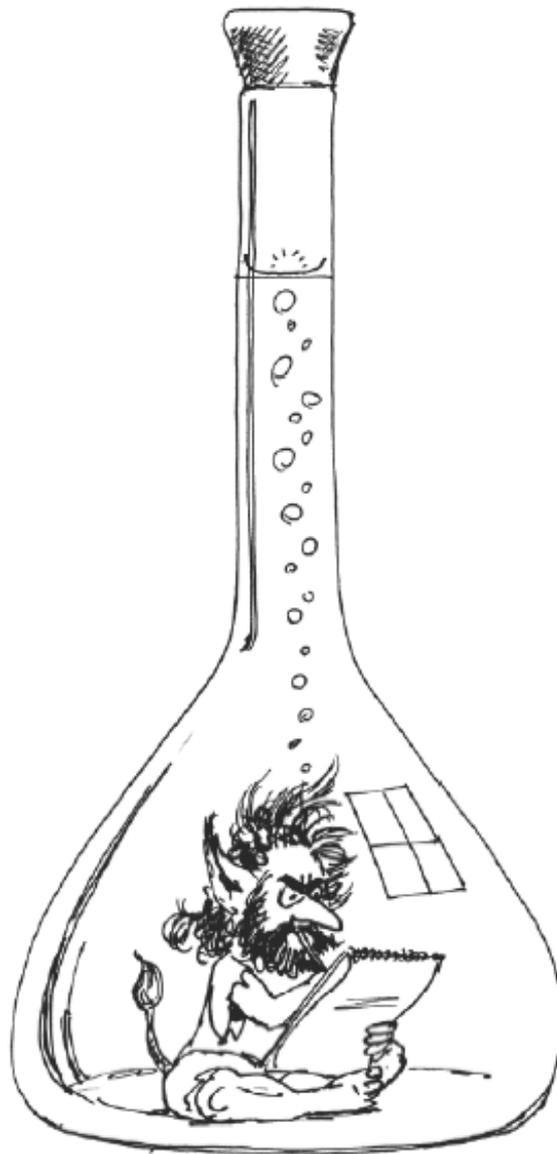
La carte est basée sur les caractéristiques statistiques de variations aléatoires, définies par la fonction de distribution normale. La relation entre la courbe de distribution normale et la carte de contrôle (Carte X) est illustrée par la *Figure 9* ci-dessus.

La ligne centrale (LC) d'une carte de contrôle représente la moyenne des valeurs de contrôle ou la valeur nominale du matériau de référence certifié.

En général la carte de contrôle comporte également quatre lignes. Deux de ces lignes, les *limites de surveillance*, sont situées à une distance de \pm deux fois l'écart-type de la ligne centrale ($LC \pm 2s$). A condition que les résultats soient normalement distribués, environ 95% des résultats devraient se situer à l'intérieur de ces limites. Sur la carte de contrôle, deux autres lignes sont également tracées à une distance de \pm trois fois l'écart-type de la ligne centrale ($LC \pm 3s$). Ces lignes s'appellent limites d'action et 99,7 % des données normalement distribuées devraient se situer à l'intérieur de ces limites. Statistiquement parlant, seulement 3 mesures sur 1000 sont ainsi situées à l'extérieur des limites d'action. Si la valeur de contrôle se situe à l'extérieur des limites d'action, l'analyse est très probablement erronée.

Les limites d'action et de surveillance peuvent être fixées, soit comme ci-dessus à partir de la performance de la méthode – *limites de contrôle statistiques*, soit en utilisant des critères de qualité indépendants – *limites de contrôle cibles* – voir chapitre 7.

En utilisant les cartes de contrôle, il est aisé de vérifier si les valeurs de contrôle se situent à l'extérieur des limites de surveillance ou si des tendances sont visibles. Si des valeurs sont à l'extérieur des limites d'action, aucun résultat n'est rapporté – voir Chapitre 9.



5. Différents types de cartes de contrôle

Ce chapitre décrit les différents types de carte de contrôle, quand il faut les utiliser et à quoi elles servent.

Les types suivants de cartes de contrôle sont les plus importants pour le contrôle qualité interne dans les analyses chimiques:

- Carte de contrôle pour la moyenne (Carte X)
- Les cartes d'étendue (R ou r%)

Carte X

Une carte de contrôle pour la moyenne (Carte X) comporte une ligne centrale, des limites de surveillance supérieure et inférieure, et des limites d'action supérieure et inférieure.

Une des cartes les plus utilisées et les plus simples est la carte de contrôle pour la moyenne (Carte X) (7, 8, 9), qui se base sur la distribution des valeurs de contrôle autour d'une valeur vraie ou attendue. La carte peut être utilisée pour surveiller la combinaison d'effets systématiques et aléatoires sur les valeurs de contrôle, se fondant sur des résultats individuels ou sur la moyenne obtenue par des analyses multiples. En utilisant un matériau de référence similaire à un échantillon de contrôle, le biais peut être contrôlé en comparant la valeur moyenne avec la valeur de référence pendant un certain temps.

La *carte sur le blanc* est une application particulière de la carte X, qui implique l'analyse d'un échantillon contenant l'analyte à un niveau très faible. La carte nous donne des renseignements spécifiques concernant la contamination des réactifs utilisés, et l'état du système de mesure. Même si des niveaux de concentration sont normalement placés sur la carte du blanc, il est également possible d'utiliser la valeur du signal mesuré. Il faut garder en mémoire que les valeurs de contrôle positives et négatives sont reportées sur la carte. Dans des circonstances idéales la valeur zéro devrait être la ligne centrale. Cependant, la valeur moyenne empirique peut aussi faire office de ligne centrale.

Un autre type particulier de carte de contrôle est *la carte de recouvrement*. Le processus analytique peut être testé pour des influences de la matrice en déterminant le taux de récupération d'ajouts d'étalons à des échantillons réels. Dans cette situation un taux de récupération de 100 % devrait servir de ligne centrale.

Des paramètres d'étalonnage tels que pente et origine peuvent aussi être testés à travers l'usage de cartes X, à condition qu'ils soient déterminés quotidiennement.

Cartes d'étendue

Une carte d'étendue (R et r%) comporte une ligne centrale, une limite de surveillance supérieure et une limite d'action supérieure.

La carte X montre à quel point les valeurs de contrôle (valeurs moyennes obtenues à travers des analyses multiples ou valeurs individuelles) se situent à l'intérieur des limites de contrôle. Par contraste les cartes d'étendue sont essentiellement utilisées pour effectuer des contrôles de répétabilité. L'étendue est définie comme la différence entre le résultat individuel le plus petit et le plus grand pour deux ou plusieurs échantillons. En pratique, dans les laboratoires d'analyse, la carte R apparaît seulement sous sa forme la plus simple, par des déterminations répétées d'échantillons à analyser dans chaque série d'analyses.

Les meilleurs échantillons pour établir les cartes sont des échantillons réels choisis dans la série d'analyse. Cependant quand des échantillons réels sont utilisés, leurs niveaux de concentration peuvent varier, car ils ne sont pas identiques après chaque série d'analyses. L'étendue est normalement proportionnelle à la concentration de l'échantillon (à des niveaux bien au dessus de

la limite de détection), et il est alors plus approprié d'utiliser une carte de contrôle où la valeur de contrôle est l'étendue relative $r \%$ (voir *Chapitre 8*).

Si une seule détermination est effectuée pour les échantillons de routine, la valeur de contrôle pour la carte d'étendue devrait se baser sur la différence entre des déterminations individuelles de deux (ou plusieurs) aliquotes différents. En revanche, si des déterminations répétées sont faites pour les échantillons de routine, nous recommandons que la valeur de contrôle soit basée sur la valeur moyenne des déterminations de deux aliquotes différents, c'est-à-dire le même nombre de mesures pour des échantillons de routine que pour des échantillons de contrôle.



6. Différents types d'échantillons de contrôle

Ce chapitre décrit les types d'échantillons de contrôle les plus communs pouvant être utilisés pour le contrôle qualité.

Idéalement, les échantillons de contrôle doivent subir l'ensemble du processus de mesure. Ils doivent être aussi proches que possible des échantillons réels et stables dans le temps. Ils devraient exister en quantité suffisante pour plusieurs années et avoir des concentrations d'analytes appropriées. Cela est cependant rarement le cas et il est alors nécessaire d'utiliser plusieurs types d'échantillons de contrôle :

Matériau de référence certifié à matrice –MRC à matrice

- I. Matériau de référence, solution étalon ou matériau interne
- II. Echantillon blanc
- III. Echantillon de routine

Echantillon de contrôle type I – matériau de référence certifié à matrice (MRC à matrice)

Les résultats obtenus par des déterminations répétées du MRC à matrice donnent une bonne indication des effets systématiques (biais). Des déterminations répétées dans chaque série d'analyses rendent possible l'utilisation de l'écart-type (ou l'étendue) comme estimation de la répétabilité de la mesure. Cependant, lorsqu'un MRC est utilisé, une meilleure répétabilité est généralement obtenue comparée aux résultats observés à travers un échantillon de routine, en raison d'une meilleure homogénéité.

Les MRC ne sont pas toujours disponibles pour la matrice d'échantillons désirée ou le domaine de concentration. Ils sont toutefois simples à utiliser et les résultats donnent des renseignements immédiats sur les effets systématiques ainsi que sur les effets aléatoires. De plus, les résultats donnent aux laboratoires l'occasion de calculer l'incertitude de mesure, et de comparer leur performance à celle obtenue par les laboratoires de référence (voir chapitre 11). Ainsi un usage des MRC est recommandé dans des limites pratiques et économiques .

Les MRC sont achetés prêts-à- l'emploi ou comportant une procédure de préparation.

Ce type d'échantillon de contrôle est approprié pour les cartes X, et également pour les cartes R si des analyses multiples sont conduites.

Echantillon de contrôle type II – solutions étalon, matériaux internes ou de référence

Le type d'échantillon de contrôle II donne comme le type I une indication sur certains effets systématiques ainsi que sur certains effets aléatoires.

Si la validation initiale de la méthode a démontré que les effets aléatoires, lorsqu'on analyse les échantillons de contrôle, sont approximativement les mêmes que pour les échantillons réels, ce type de contrôle fournit une mesure directe de la reproductibilité intra-laboratoire. Cependant, dans la plupart des cas la dispersion des résultats analytiques pour un échantillon synthétique n'est pas le même que pour un échantillon réel; ainsi un échantillon de contrôle réel et stable devrait si possible être choisi .

L'échantillon de contrôle type II est en général préparé par le laboratoire. Il peut être soit naturel (s'il est stable) soit synthétique. Des solutions étalon (MRC, MR) peuvent être achetées à des fournisseurs externes, mais sont souvent préparées en interne. Pour des matériaux à matrice internes, le laboratoire prélève l'échantillon naturel stable (ou le sélectionne à partir des échantillons reçus pour l'analyse), en s'assurant que les quantités prélevées puissent durer plusieurs années. Les matériaux synthétiques internes sont préparés à partir de produits chimiques purs et d'eau ultra-pure.

Il est d'extrême importance que les produits chimiques utilisés pour la préparation de matériaux synthétiques soient différents de ceux utilisés pour l'étalonnage de la méthode. Les produits chimiques sont achetés à des fournisseurs différents, ou un sel différent est utilisé pour les anions et cations; par exemple pour le nitrate, où du nitrate de sodium est utilisé pour l'étalonnage et du nitrate de potassium pour le contrôle. La plupart des laboratoires préparent des solutions de contrôle diluées chaque jour ou à intervalles réguliers, selon la stabilité de la solution diluée. Si le même produit chimique, ou pire, la même solution mère, est utilisé pour l'étalonnage et le contrôle, toute erreur dans la préparation ou la pureté du produit chimique est indécélable.

Ce type d'échantillon de contrôle convient pour la carte X, et pour la carte R également si des analyses multiples sont conduites.

Echantillon de contrôle type III – échantillon blanc

L'échantillon de contrôle type III peut être utilisé pour la surveillance de la limite de détection. De plus ce type d'échantillon de contrôle sert à déceler la contamination ou des erreurs diverses dans la préparation des réactifs. Des erreurs dans le blanc causent des effets systématiques à des niveaux bas de concentration, ce qui est ainsi également contrôlé par l'échantillon de contrôle type III.

L'échantillon de contrôle type III est l'échantillon blanc utilisé pour la correction de blanc selon la procédure d'analyse. Des analyses supplémentaires ne sont donc pas nécessaires pour préparer une carte de contrôle pour le blanc.

Des cartes X devraient ici être utilisées prioritairement, mais des cartes R peuvent l'être également.

Echantillon de contrôle type IV – échantillon de routine

L'échantillon de contrôle type IV est utilisé lorsque la dispersion de l'échantillon de contrôle type I ou II est moindre que pour les échantillons de routine, par exemple si on n'a accès qu'à des matériaux synthétiques ou des MRC extrêmement homogènes. Il est également utile d'avoir un échantillon de contrôle stable (type II) – des exemples typiques sont la détermination de nitrite, d'oxygène dissous et de chlorophylle a. Des mesures répétées donnent une idée réaliste des variations intra-lot pour des échantillons naturels.

L'échantillon de contrôle est généralement choisi de manière aléatoire parmi les matériaux de test donnés au laboratoires pour y être mesurés.

Si un échantillon synthétique est utilisé pour les cartes X, il est préférable d'inclure un échantillon de contrôle type IV, à moins qu'il n'y ait une indication claire que la répétabilité est la même pour les échantillons synthétiques et de routine.

Des cartes $r\%$ ou R sont utilisées pour ce type d'échantillon de contrôle. Les cartes R- et $\pm R$ peuvent également être utilisés si le niveau de concentration des échantillons de routine est pratiquement le même d'un jour sur l'autre.



7. Etablir les limites de contrôle

Dans ce chapitre nous décrivons comment établir la ligne centrale et les limites de contrôle pour les cartes X et les cartes R .

Les limites de contrôle peuvent être établies en fonction de la performance de la méthode analytique utilisée, sans considérer les exigences pour la qualité analytique – *les limites de contrôle statistiques*. Ceci est la méthode la plus utilisée pour établir les limites. Une alternative est de commencer avec les exigences analytiques ou l'utilisation finale des résultats. A partir des exigences la reproductibilité intra-laboratoire peut être estimée et les limites peuvent alors être établies – *les limites de contrôle cibles*. Dans de nombreux cas il peut cependant être difficile d'obtenir les exigences spécifiques nécessaires, et nous recommandons alors d'utiliser les *limites de contrôle statistiques*.

Etablir les limites de contrôle et la ligne centrale sur une carte X .

Les limites de contrôle peuvent se baser sur la performance de la méthode – **les limites de contrôle statistiques**, ou en fonction de l'exigence sur la reproductibilité intra-laboratoire – **limites de contrôle cibles**.

Limites de contrôle statistiques	Limites de contrôle cibles ³
<p>Les limites de contrôle se basent sur la performance analytique de l'échantillon de contrôle. A partir d'une période de temps prolongée, par exemple une année, l'écart-type s est calculé à partir des valeurs de contrôle.</p> <p>Les limites de surveillance doivent être $+2 s$ et $-2 s$.</p> <p>Les limites d'action doivent être $+3 s$ et $-3 s$.</p>	<p>Les limites de contrôle sont établies en fonction de l'exigence pour la qualité analytique. L'écart-type pour la carte de contrôle est estimée à partir de l'exigence pour s_{RW}.</p> <p>Les limites de surveillance doivent être $+2 s$ et $-2 s$.</p> <p>Les limites d'action doivent être $+3 s$ et $-3 s$.</p>

La ligne centrale sur la carte de contrôle peut être la valeur moyenne calculée à partir des valeurs de contrôle, ou une valeur de référence pour l'échantillon de contrôle. Dans la plupart des cas une ligne centrale de moyenne est utilisée.

Ligne centrale de référence	Ligne centrale de moyenne
<p>L'échantillon de contrôle est un matériau de référence ou un matériau bien caractérisé.</p> <p>La ligne centrale est établie sur la valeur nominale.</p>	<p>La valeur moyenne est estimée à partir des valeurs de contrôle obtenues pendant une période de temps prolongée, par exemple une année.</p> <p>La ligne centrale est établie sur cette valeur moyenne.</p>

Dans les cas présentés ci-dessous, l'échantillon de contrôle est idéal, semblable aux échantillons de routine et sujet à toutes les étapes de la procédure analytique, et donc la s_{RW} cible peut être utilisée afin de fixer les limites cibles. Les exemples cités ci-dessous sont présentés au chapitre 14.

³ Dans les exemples ci-dessous, il est toujours supposé que le nombre d'échantillons analysés pour obtenir des valeurs de contrôle est le même que pour ceux qui sont utilisés pour faire des mesures de routine. Si en revanche une valeur de contrôle est basée sur des mesures en double (la moyenne de deux valeurs), et si un résultat de routine est basé sur un seul échantillon, et si la majeure partie de la dispersion est due à la répétabilité, le s utilisé pour établir les limites doit probablement être réduit.

Cas 1. Limites de contrôle statistiques et ligne centrale de moyenne – voir également *Exemple 3* et *Exemple 4*.

L'exigence pour la reproductibilité intra-laboratoire n'est pas établie et l'écart-type de la méthode est $s_{RW} = 6 \%$. Les limites de surveillance sont établies à deux fois l'écart-type de la méthode, $\pm 12 \%$, et les limites d'action à trois fois l'écart-type, $\pm 18 \%$. La valeur moyenne pour l'échantillon de contrôle est $59,2 \mu\text{g/l}$, donc $\pm 12 \%$ est égal à $\pm 7,1 \mu\text{g/l}$ et $\pm 18 \%$ est égal à $\pm 10,7 \mu\text{g/l}$. Les limites de surveillance sont établies à $59,2 \pm 7,1 \mu\text{g/l}$ ($52,1$ et $66,3 \mu\text{g/l}$), et les limites d'action à $59,2 \pm 10,7 \mu\text{g/l}$ ($48,5$ et $69,9 \mu\text{g/l}$).

Cas 2. Limites de contrôle statistiques et ligne centrale de référence.

Si la valeur moyenne est très proche de la valeur nominale ou de référence, des limites de contrôle statistiques peuvent être utilisées, sinon nous recommandons de suivre le Cas 4.

Cas 3. Limites de contrôle cibles et ligne centrale de moyenne – voir également *Exemple 1* et *2*

L'exigence pour la reproductibilité intra-laboratoire peut par exemple être $s_{RW} = 5 \%$, et l'écart-type de la méthode est inférieur à 5% . Les limites de surveillance sont établies à deux fois l'écart-type de l'exigence, $\pm 10 \%$, et les limites d'action à trois fois l'écart-type, $\pm 15 \%$. La valeur moyenne pour l'échantillon de contrôle est $59,2 \mu\text{g/l}$, donc $\pm 10 \%$ est égal à $\pm 5,9 \mu\text{g/l}$ et $\pm 15 \%$ est égal à $\pm 8,9 \mu\text{g/l}$. Les limites de surveillance sont établies à $59,2 \pm 5,9 \mu\text{g/l}$ ($53,3$ et $65,1 \mu\text{g/l}$), et les limites d'action à $59,2 \pm 8,9 \mu\text{g/l}$ ($50,3$ et $68,1 \mu\text{g/l}$).

Cas 4. Limites de contrôle cibles et ligne centrale de référence – voir également *Exemple 5* et *7*.

L'exigence pour la reproductibilité intra-laboratoire est par exemple $s_{RW} = 5 \%$, et l'écart-type de la méthode est inférieur à 5% . Les limites de surveillance sont établies à deux fois l'écart-type de l'exigence, $\pm 10 \%$, et les limites d'action à trois fois l'écart-type, $\pm 15 \%$. La valeur moyenne pour l'échantillon de contrôle est $59,2 \mu\text{g/l}$, mais la valeur de référence est $60,0 \mu\text{g/l}$, donc les limites de surveillance sont établies à $60,0 \pm 6,0 \mu\text{g/l}$ ($54,0$ et $66,0 \mu\text{g/l}$) et les limites d'action à $60,0 \pm 9,0 \mu\text{g/l}$ ($51,0$ et $69,0 \mu\text{g/l}$).

Fixer les limites de contrôle sur une carte R ou une carte r%

Pour l'étendue, il n'existe que des limites supérieures – elle est toujours positive. Les limites de contrôle peuvent se baser sur la performance de la méthode – **limites de contrôle statistiques**, ou en fonction de l'exigence analytique – **limites de contrôle cibles**. Les limites de contrôle statistique sont calculées à partir de l'étendue moyenne mesurée. Les limites de contrôle cibles sont calculées à partir d'un écart-type, c'est-à-dire à partir d'une valeur cible pour la répétabilité (9). La manière dont on calcule le facteur utilisé (2,83 et 3,69) pour calculer les limites de contrôle est décrite dans un commentaire du tableau 4 au chapitre 13.

Limites de contrôle statistiques	Limites de contrôle cibles ⁴
<p>Les limites de contrôle se basent sur la performance analytique de l'échantillon de contrôle. A partir d'une période de temps prolongée, l'étendue moyenne est calculée. Pour des mesures en double (n=2), $s = \text{étendue moyenne} / 1,128$. La ligne centrale est l'étendue moyenne. La limite de surveillance supérieure est $+2,83 s$. La limite d'action supérieure est $+ 3,67 s$.</p>	<p>Les limites de contrôle sont établies en fonction de l'exigence sur la répétabilité. A partir de l'exigence l'écart-type s est estimé pour cette carte de contrôle. Pour n=2, la ligne centrale est $1,128 s$. La limite de surveillance supérieure est $+2,83 s$. La limite d'action supérieure est $+3,67 s$.</p>

Cas 1. **Limites de contrôle statistiques** – voir également *Exemple 3 (R)* et *Exemple 6 (r%)* au Chapitre 14.

L'étendue moyenne au cours d'une longue période de temps est de 0,402 % (abs). L'écart-type est alors $0,402/1,128 = 0,356$. La limite de surveillance pour la carte R est établie à $+ 2,83 \cdot 0,356 = 1,0 \%$ et la limite d'action à $3,67 \cdot 0,356 = 1,3 \%$.

Cas 2. **Limites de contrôle cibles.**

La limite de répétabilité, r , est souvent donnée pour une méthode normalisée, et dans ce cas est de 1 % (la différence entre deux résultats devrait, 19 fois sur 20, être inférieure à 1%). A partir de cette limite l'écart-type de répétabilité est calculé comme suit: $s_r = r/2,8^4 = 0,357 \%$. La limite de surveillance sur cette carte d'étendue est alors établie à $+ 2,83 \cdot 0,357 = 1,0 \%$, et la limite d'action à $3,67 \cdot 0,357 = 1,3 \%$.

⁴ La valeur 2,8 provient de la propagation des incertitudes d'une différence où l'incertitude combinée est égale à $2 \cdot \sqrt{2} \cdot s$

Limites de contrôle cibles – estimer s pour l'échantillon de contrôle

Lorsque l'échantillon de contrôle subit le processus analytique entier, de l'entrée de l'échantillon au laboratoire au rapport d'analyse, les valeurs de contrôle sont directement exploitables pour évaluer la reproductibilité intra-laboratoire, s_{RW} , et on peut comparer le s_{RW} ainsi obtenu avec l'exigence. Avec la plupart des autres échantillons de contrôle, par exemple des solutions étalons, échantillons de blancs, l'écart-type obtenu est une partie du s_{RW} . Dans ce cas l'analyste doit estimer si le s obtenu à partir de l'échantillon de contrôle est suffisamment faible pour satisfaire l'exigence analytique – voir Chapitre 3.

Recommandations

Limites de contrôle établies – des limites établies sont recommandées plutôt que des limites qui changent constamment. Afin d'obtenir des limites de contrôle statistiques fiables, l'écart-type calculé devrait se baser sur des valeurs de contrôle prélevées pendant une période d'un an. Si cette période est plus courte, une estimation trop basse de l'écart-type est généralement obtenue, toute la variation n'étant pas prise en compte.

Ligne centrale établie – Une ligne centrale établie est à conseiller. Afin d'obtenir une ligne centrale fiable, une période d'un an est appropriée. Une période plus courte réduit la fiabilité des estimations.

Afin de commencer le contrôle qualité d'une nouvelle méthode, une première estimation des limites de contrôle et de la ligne centrale peut être calculée en se basant sur environ 20-30 valeurs de contrôle. Les limites de contrôle et la position de la ligne centrale définitives ne peuvent être établies qu'après une période de temps prolongée, par exemple un an.

Analyses/échantillons répétés – Nous recommandons également qu'un même nombre de répétitions soit utilisé pour des échantillons de routine et pour des échantillons de contrôle – si on reporte la valeur moyenne de mesures en double pour des échantillons de routine, on devrait aussi tracer la carte X avec la moyenne de mesures effectuées en double pour les échantillons de contrôle. Si plusieurs échantillons de contrôle sont analysés lors d'une série d'analyses, une ou toutes les valeurs de contrôle peuvent être placées sur la carte X.

Analyses multi-élémentaires – Lorsque de nombreux analytes sont mesurés au cours d'une même série d'analyses, en contrôle qualité, par exemple avec les techniques ICP, XRF, GC, nous recommandons fortement d'utiliser des limites de contrôle cibles ou des limites statistiques plus larges pour les analytes moins importants. Si par exemple 20 analytes sont mesurés et des limites de contrôle statistiques sont utilisées pour tous les analytes, une valeur de contrôle (soit 5 % des valeurs de contrôle) aboutit en général en dehors des limites de surveillance après chaque série d'analyses. De même, dans 1 série d'analyses sur 17, une valeur de contrôle pour l'un des analytes aboutit en général aussi en dehors des limites d'action, ce qui rend l'interprétation des mesures très délicate .

8. Construire un programme de Contrôle Qualité

Ce chapitre décrit comment commencer à construire un programme CQ pour une procédure de mesures: sélection du nombre d'échantillons de contrôle, du type de cartes et de la fréquence des analyses de contrôle.

Un exemple de construction de Contrôle Qualité (détermination de cadmium dans des eaux naturelles)

La construction d'un programme Contrôle Qualité peut être plus facilement décrite à travers un exemple pratique: la concentration de cadmium varie normalement entre 0,01 µg/l et 100 µg/l dans différents types d'eaux. Pour un contrôle qualité de Cd dans des eaux douces par ICP/MS (LD 0,01 µg/l), nous avons choisi les échantillons de contrôle suivants:

Echantillons de contrôle	Carte de contrôle	Limites de contrôle	Ligne Centrale
Un MRC, Cd: 2,28 µg/l (Type I)	Carte X	Statistiques	Valeur de référence
Une solution étalon, Cd: 20 µg/l (Type II)	Carte X	Statistiques	Valeur moyenne
Un matériau interne, Cd: 0,10 µg/l (Type II)	Carte X	Cibles	Valeur moyenne
Mesures répétées d'échantillons d'eau réelle à travers deux gammes de concentration (Type V)	Carte r%	Cibles	Cible s_r *1,128

Puisque la gamme de concentration pour les échantillons de contrôle est plutôt large, nous avons choisi 3 échantillons CQ de type I et II. Une solution étalon de 20 µg/l est préparée à partir d'une solution mère, différente de celle utilisée pour la préparation des solutions étalon. Un matériau interne, de l'eau de lac acidifiée a été préparée pour le contrôle qualité de Cd de faible concentration dans l'eau douce.



Pour vérifier les effets systématiques dans notre procédure de mesure, nous utilisons un MRC avec une concentration en Cd certifiée de $2,279 \pm 0,096$ µg/l.

Afin de se faire une image réaliste de la répétabilité pour les échantillons de routine, nous choisissons au hasard deux échantillons dans chaque série d'analyses, représentant deux gammes de concentration, et ensuite ces échantillons sont analysés en double (deux flacons différents dans le passeur d'échantillons).

Pour la mesure du Cd par ICP/MS, on peut réaliser jusqu'à 200 déterminations dans chaque série d'analyses. Au début et à la fin de chaque série on analyse le MRC, le matériau interne ainsi que les solutions étalon. Afin de vérifier la dérive de l'étalonnage au cours d'une série

d'analyses, on analyse normalement un des échantillons de contrôle toutes les 20 analyses.

Les résultats des échantillons de contrôle sont tracés sur les cartes X en utilisant notre système LIMS. Les résultats des mesures en double obtenus au cours de l'analyse des échantillons de routine sont tracés sur les cartes r%.

Quelques points pratiques pour la construction du CQ

Une validation de la méthode se fait normalement avant qu'une procédure de mesure soit adoptée. Lorsqu'un programme de cartes de contrôle est construit (comprenant par exemple la sélection d'échantillons de contrôle, du type de cartes de contrôle et de la fréquence des

contrôles), les résultats obtenus par les essais initiaux entrepris pour établir la performance de la méthode analytique peuvent fournir des informations de valeur, concernant par exemple la gamme de concentration, la stabilité et les effets systématiques. En particulier, la reproductibilité intra-laboratoire des mesures, à des niveaux de concentration différents, et obtenues au cours d'une période de temps prolongée au cours de la validation de la méthode, constitue le premier fondement du contrôle qualité de routine.

Gamme de concentration – En analysant des échantillons de l'environnement, les niveaux de concentration d'un analyte peuvent varier considérablement. Dans ces cas il peut être nécessaire d'utiliser des cartes X séparées et des cartes d'étendue pour différents niveaux de concentration.

Cartes d'étendue avec des échantillons d'essais – Pour contrôler la répétabilité en utilisant des cartes d'étendue (carte R ou carte r%), nous recommandons d'analyser un échantillon d'essai en double pour chaque série d'analyses.

Fréquence des analyses de contrôle – En général, au minimum un échantillon de contrôle dans chaque série d'analyses doit être analysé pour déceler des effets systématiques possibles sur les mesures liés par exemple à l'étalonnage. La stabilité du système de mesure peut avoir une influence sur la fréquence des analyses. S'il y a des erreurs dues à la dérive de l'étalonnage au cours d'une analyse, le nombre d'échantillons de contrôle à analyser dans chaque série d'analyses doit peut-être être plus élevé que sous des conditions de mesure très stables. Le principe guidant le choix du nombre de fois qu'un échantillon de contrôle doit être analysé dans chaque série d'analyses se base sur le fait que les mesures réalisées après le dernier échantillon approuvé dans le contrôle qualité risquent de devoir être refaites si le contrôle suivant n'est pas bon. La fréquence de contrôle est donc un équilibre entre le coût du contrôle et le coût d'analyses refaites. En utilisant des analyseurs automatiques, par exemple pendant la nuit, plusieurs échantillons de contrôle peuvent être analysés dans chaque série d'analyses.

Positions d'échantillons de contrôle dans une série d'analyses – Les analyses d'échantillons de contrôle devraient en principe être réalisées dans un ordre aléatoire afin d'éliminer tout effet systématique. En revanche, nous recommandons que des échantillons de contrôle soient analysés au minimum au début et à la fin de chaque série d'analyses, au cas où une dérive dans le processus analytique introduirait des erreurs.

Le programme CQ dans la description de méthode et dans le manuel qualité

Les principes du programme de contrôle qualité couvrant les points pratiques mentionnés ci-dessus devraient être décrits dans le manuel qualité du laboratoire. Les procédures qualité devraient également être présentées en détail dans la procédure de chaque méthode analytique.

Avant tout, les mesures de contrôle qualité doivent être adaptées à l'utilisation finale des analyses.

9. Interprétation quotidienne du contrôle qualité

Ce chapitre traite de l'interprétation à faire après chaque série d'analyses. Les résultats peuvent-ils être reportés ? La méthode est-elle hors contrôle statistique ?



Une procédure pratique pour l'enregistrement des données de contrôle consiste à noter toute information pouvant être significative pour l'interprétation des données de contrôle. Comme par exemple, lorsque de nouvelles solutions mère ou de contrôle sont préparées, lors du changement des réactifs, du changement de la cellule de mesure, et des problèmes instrumentaux. Si toutes les informations sont correctement documentées, on peut, ultérieurement, vérifier les conditions de cette détermination, par exemple les situations non contrôlées.

Pour chaque série d'analyses, il y a normalement une valeur de contrôle pour chaque carte. Dans le travail quotidien il est essentiel d'être vigilant si une valeur de contrôle aboutit en dehors des limites de contrôle ou si un phénomène systématique est observé pour les valeurs de contrôle pendant une certaine période de temps.

Interprétation quotidienne

Il y a trois cas possibles:

1. La méthode est sous contrôle.
2. La méthode est sous contrôle mais l'évaluation à long terme montre que la méthode est hors contrôle statistique.
3. La méthode est hors contrôle.

1. La méthode est **sous contrôle** si :

-  • la valeur de contrôle se situe à l'intérieur des limites de surveillance .
-  • la valeur de contrôle se situe entre la limite de surveillance et la limite d'action et les deux valeurs de contrôle précédentes étaient à l'intérieur des limites de surveillance.

Dans ce cas l'analyste peut consigner les résultats d'analyses.

2. La méthode est **sous contrôle**, mais peut être considérée comme étant **hors contrôle statistique** si toutes les valeurs de contrôle se situent à l'intérieur des limites de surveillance (au maximum une des trois dernières valeurs de contrôle peut se situer entre la limite de surveillance et la limite d'action), et si :

-  • sept valeurs de contrôle consécutives ont les mêmes propriétés, les valeurs de contrôle croissent ou décroissent progressivement (10)
-  • 10 sur 11 valeurs de contrôle se situent du même côté de la ligne centrale (10).

Dans ce cas l'analyste peut consigner les résultats d'analyse mais en avertissant qu'un problème pourrait être en train de se produire. Des tendances importantes doivent être découvertes aussi tôt que possible de manière à éviter de graves problèmes dans l'avenir. Ces tendances peuvent être par exemple quand la majorité des valeurs de contrôle est éloignée de la ligne centrale même si elles sont à l'intérieur des limites de surveillance. **En d'autres termes, chaque laboratoire doit préciser dans le manuel qualité comment traiter ces tendances.**

3. La méthode est **hors contrôle** si :

- la valeur de contrôle se situe à l'extérieur des limites d'action, 
- la valeur de contrôle se situe entre la limite de surveillance et la limite d'action et au moins une des deux valeurs de contrôle précédentes se situe aussi entre ces limites – la règle de deux sur trois – voir par exemple le 22 mars dans la *Figure 9*. 

Dans ce cas aucun résultat d'analyse n'est reporté .

Situations hors contrôle

Il est difficile de donner des conseils généraux sur comment le laboratoire devrait agir quand l'analyse s'avère être hors contrôle. Les différentes variables analytiques ne peuvent pas être traitées exactement de la même manière. L'expérience et le sens commun de l'analyste sont d'une importance vitale quand il faut choisir les mesures correctives nécessaires. Cependant, si une situation hors contrôle a lieu, il est très probable qu'il y a une erreur aussi dans l'analyse des échantillons réels.

En cas de situation hors contrôle, la démarche normale est de réaliser quelques analyses de contrôle en plus (au moins deux). Si les nouvelles valeurs de contrôle se situent à l'intérieur des limites de surveillance, les échantillons de contrôle peuvent être re-analysés. Si en revanche les valeurs de contrôle se situent encore à l'extérieur des limites de surveillance, les analyses de routine doivent être interrompues, et des mesures correctives doivent être prises afin de localiser et éliminer la ou les sources d'erreur.

Le contrôle des réactifs et l'étalonnage de l'instrument ou le remplacement de la verrerie et de l'appareillage sont des mesures correctives ordinaires en cas de situations hors contrôle. Le problème, et sa solution, devraient être documentés. Les analyses réalisées depuis que la dernière valeur de contrôle acceptable a été obtenue doivent, si possible, être répétées. Si les valeurs de contrôle ainsi répétées sont toujours hors contrôle, les résultats obtenus à partir d'échantillons réels ne sont pas reportés . Si les échantillons réels ne peuvent pas être re-analysés, en raison par exemple d'instabilité, et si le client a toujours besoin d'un résultat, ce dernier peut être consigné , à condition qu'une note claire et précise soit ajoutée.

Carte X: Zn

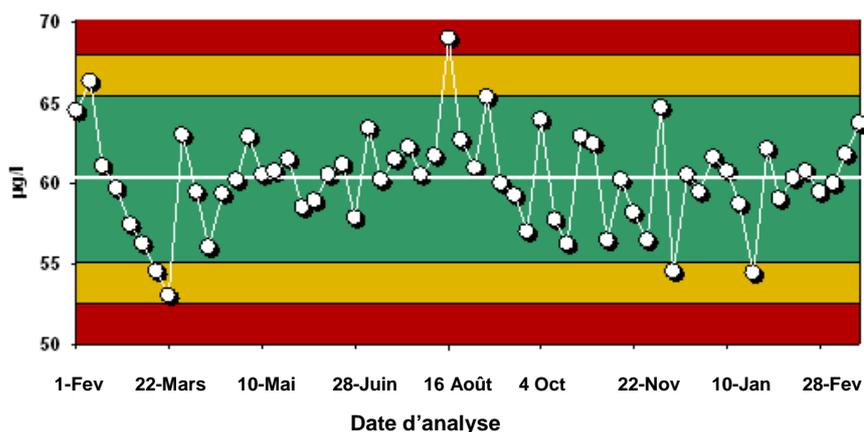


Figure 9. Carte X avec deux situations hors contrôle.

10. Evaluation à long terme des données du contrôle qualité

Ce chapitre traite de l'utilisation des données du contrôle qualité obtenues pendant une certaine période de temps pour répondre à deux questions:

- *Quelle est la qualité (dispersion et effet systématique) produite actuellement dans le laboratoire? La qualité a-t-elle changé significativement?*
- *Est-ce que les limites de contrôle et la ligne centrale sur la carte de contrôle sont toujours optimales pour détecter des situations hors contrôle?*

Note: ceci est une des tâches les plus difficiles en contrôle qualité et nous ne pouvons que donner des conseils généraux.

Ces deux questions sont abordées ci-dessous.

Revue de la qualité actuelle

Cette revue concerne surtout les limites de contrôle statistiques et la ligne centrale de moyenne. L'évaluation consiste en une revue des 60 derniers points de données sur la carte de contrôle (10). Il faut noter que ceux-ci peuvent aussi avoir été inclus lors de l'évaluation précédente, mais il doit y avoir au moins 20 **nouveaux** points. La revue comprend les étapes suivantes:

1. Compter le nombre de cas où les limites de surveillance ont été dépassées. Si cela a été le cas plus de six fois ou moins d'une fois, cela démontre clairement (avec 60 points de données) que la dispersion de l'analyse a changé (10).
2. Calculer la moyenne des 60 derniers résultats et la comparer avec la valeur moyenne précédente. Si la différence est de plus de $0,35 s$, cela démontre clairement que la valeur moyenne a changé.

A quels intervalles de temps doit-on évaluer les limites de contrôle?

Pour une utilisation réussie des cartes de contrôle, il importe que les limites de contrôle et la ligne centrale restent stables au cours d'une période de temps prolongée. Il est préférable que la ligne centrale et les limites de contrôle ne soient pas modifiées fréquemment, sous risque d'avoir des difficultés à détecter des changements progressifs dans la qualité analytique. Le laboratoire devrait avoir des règles concernant la fréquence de l'évaluation des limites de contrôle et comment juger si un changement est nécessaire. Nous recommandons que les limites de contrôle et la ligne centrale soient évaluées une fois par an. Pour des analyses moins fréquentes, par exemple celles réalisées une fois par mois, nous recommandons que l'évaluation soit faite après l'acquisition de 20 séries de données de contrôle.

Il est déconseillé de changer les limites de contrôle basées sur moins de 20 séries de nouvelles données obtenues depuis la dernière évaluation, l'incertitude des limites de contrôle étant alors trop élevée, elles risquent de fluctuer sans bonne raison.

Qu'est-ce qui rend le changement des limites de contrôle nécessaire?

Les limites de contrôle cibles ne sont changées que si les exigences du client changent. Cette section ne concerne que les limites de contrôle statistiques.

Les limites de contrôle et la ligne centrale devraient être évaluées chaque année ou après l'acquisition de 20 séries de données, comme il est indiqué ci-dessus. Mais l'évaluation n'implique pas nécessairement que les limites de contrôle doivent être changées. Un changement ne devrait être considéré que si un changement significatif de la dispersion ou du biais a eu lieu.

Si la revue, comprenant les points 1 et 2 ci-dessus, a démontré qu'un changement de la dispersion ou de la valeur moyenne a eu lieu, nous recommandons de réaliser un test statistique afin de déterminer si le changement est significatif – voir Chapitre 14 *Exemple 8*. Cependant, même si le changement s'avère être significatif, il est déconseillé de changer la position de la ligne centrale, à moins qu'il n'y ait une bonne explication pour le décalage des données, par exemple un nouvel échantillon de contrôle.

Si un accroissement de la dispersion est significatif, et si ce changement est acceptable par rapport aux exigences du client, on peut calculer de nouvelles limites de surveillance et d'action comme il est décrit dans le Chapitre 7.

Il faut être particulièrement prudent lorsqu'une carte de contrôle comprend des situations hors contrôle (voir Chapitre 9) parmi les 60 points de données (ou plus) pris en compte. Ceci peut en effet être le cas de temps à autre. Si une cause déterminée a été identifiée au moment de l'analyse, la valeur de contrôle devrait être exclue du calcul de nouvelles limites de contrôle. Il y aura cependant inévitablement des cas où des situations hors contrôle ont eu lieu mais aucune cause déterminée n'a pu être identifiée. Ces données peuvent probablement être le résultat d'une erreur non-détectée pour cette série d'analyses, et leur inclusion dans les calculs peut aboutir à un écart-type faussement élevé. D'un autre côté, l'exclusion de telles données, en particulier s'il y en a plus d'une dans la série de données, peut engendrer un écart-type trop optimiste et ainsi réduire les limites de contrôle, ce qui peut à son tour engendrer encore plus de situations hors contrôle apparentes.

Une approche pragmatique (10) est d'exclure les données qui sont éloignées de plus de 4 écarts-types de la ligne centrale et de retenir le reste. Si plus d'une situation hors contrôle existent parmi les 60 points de données pris en compte, cela dépasse les prévisions et il est nécessaire d'examiner soigneusement la procédure analytique entière afin d'identifier la cause des situations hors contrôle répétées.

Revue de la dispersion et du biais

La qualité analytique produite dans le laboratoire est sujette à une revue lorsqu'une revue des limites de contrôle et de la ligne centrale est effectuée .

Si la revue CQ a montré qu'il n'est pas nécessaire de changer les limites de contrôle et que la valeur moyenne n'a pas changé, la qualité analytique reste la même, et plus rien ne reste à faire, à part documenter le fait qu'une revue a eu lieu.

Si la revue des limites de contrôle a rendu un changement des limites de contrôle nécessaire, la qualité analytique a changé. Le nouvel écart-type pour la *reproductibilité intra-laboratoire* et la moyenne est calculé, si cela n'a pas déjà été fait pour préparer les nouvelles limites de contrôle pour la carte X. Les laboratoires qui utilisent des cartes R peuvent aussi calculer l'écart-type de répétabilité. Les nouvelles estimations doivent alors être comparées aux exigences qualité en utilisant un test F (écart-type) ou un test t (moyenne), la documentation qualité du laboratoire doit être mise à jour. Des équations appropriées sont présentées au Chapitre 12. Les tests sont réalisés en tant que tests bilatéraux et des niveaux de confiance de 95% sont normalement utilisés. Si les essais montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les valeurs initiales et nouvelles, les valeurs initiales sont gardées; le cas échéant la spécification de la qualité analytique est mise à jour. L'*Exemple 8* du Chapitre 14 décrit cette procédure.

11. Autres utilisations des données de contrôle qualité

L'information obtenue par l'utilisation régulière des cartes de contrôle peut servir à d'autres fins que le contrôle qualité interne pur. Ce chapitre suggère quelques unes de ces utilisations, selon le type de carte de contrôle utilisé.

Incertitude de la mesure

Les résultats obtenus par les cartes de contrôle peuvent, en combinaison avec d'autres données, être utilisés pour calculer l'incertitude de mesure. Dans la plupart des cas, l'effet systématique et l'effet aléatoire (l'écart-type) peuvent être combinés afin d'évaluer l'incertitude de mesure. La procédure est décrite en détail dans le *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories* de Nordtest (5) et partiellement aussi dans le guide Eurachem (6).

L'incertitude de la mesure est évaluée à partir des résultats des cartes de contrôle en combinaison avec les résultats des essais d'aptitude, et avec les données de validation de la méthode (ou l'information contenue dans les méthodes normalisées). Cette approche est une manière pratique et générale d'utiliser des informations préexistantes, et peut donner une estimation réaliste de l'incertitude de mesure, à condition que toute la chaîne analytique soit incluse dans les cartes de contrôle (incluant le traitement complet des échantillons tels que filtration, étapes de concentration, etc.)

Validation de la méthode

Une validation de la méthode se conduit normalement avant qu'une méthode soit adoptée dans un laboratoire. Il peut arriver cependant qu'une méthode soit utilisée sans validation formelle ou à travers une validation limitée, et où l'information obtenue à partir des cartes de contrôle est utilisée en tant que complément des données disponibles. De telles situations peuvent avoir lieu si une méthode a été changée même très légèrement, ou si une méthode normalisée est adoptée directement à partir de la documentation.

Si un MRC à matrice semblable aux échantillons de routine est utilisé pour les cartes de contrôle, les résultats donnent des informations directes sur le biais de la méthode, en comparant les résultats moyens ainsi obtenus à la valeur prévue (certifiée). Avec un étalon «maison» ou acheté, des indications sur le biais sont données, mais avec une moins grande certitude que lorsqu'un MRC est utilisé.

Tous les types de cartes de contrôle donnent des informations sur la dispersion (variation aléatoire) à partir des calculs d'écart-type ou des calculs utilisant l'étendue.

Comparaison de méthodes

Les cartes de contrôle peuvent être utilisées pour comparer les différentes méthodes analytiques (pour le même paramètre ou même pour des paramètres différents) en utilisant des cartes de contrôle séparées pour chaque méthode. Ceci peut par exemple fournir des renseignements utiles concernant les méthodes ainsi comparées si le laboratoire est en train de passer d'une méthode manuelle à une méthode automatique, ou d'une méthode normalisée à une méthode non normalisée (par exemple une méthode «test-kit»). En utilisant les deux méthodes parallèlement pendant un certain temps, on peut aisément comparer des informations importantes sur par exemple:

- la dispersion (à partir de l'écart-type ou à partir de l'étendue)
- le biais (si le MRC ou un MR très fiable est utilisé)
- les effets de matrice (interférences), si des ajouts ou un MRC à matrice sont utilisés
- la robustesse, c'est à dire vérifier si une méthode est plus sensible que d'autres à des changements de température, aux manipulations, etc.

Estimation de la limite de détection

La limite de détection est définie dans la plupart des domaines analytiques comme l'écart-type de répétabilité multiplié par un certain facteur. Ce facteur se situe normalement entre 3 et 5. L'écart-type utilisé pour ce calcul doit être valable à des niveaux de concentration faibles.

Les données obtenues par une carte R fournit l'écart-type de répétabilité, et si le niveau de concentration est faible, cet écart-type est utile pour l'estimation de la limite de détection.

Les données obtenues par les cartes X avec un échantillon réel à un niveau faible de concentration est également utile pour l'estimation de la limite de détection pour la méthode de routine utilisée.

Les données obtenues à partir d'un échantillon de contrôle de Type IV (échantillon blanc) peuvent être dans certains cas utilisées pour l'estimation, à condition que le laboratoire puisse démontrer que l'écart-type pour le blanc est représentatif de l'écart-type pour des échantillons réels à faible concentration.

« Comparaison de performance de techniciens » ou évaluation de qualification

De la même manière que pour les méthodes, il est possible de comparer la performance entre différentes personnes dans le laboratoire. Même si cela peut être discutable d'un point de vue éthique, les cartes de contrôle peuvent néanmoins s'avérer être très utiles pour la formation et la qualification de nouveau personnel dans le laboratoire. Une partie de la formation consiste alors à tracer les résultats obtenus à partir d'échantillons analysés par le technicien en formation sur des cartes de contrôle, et à fixer des valeurs cibles pour l'effet systématique et la dispersion autorisée, et ensuite comparer ces résultats avec ceux obtenus par le personnel déjà qualifié. De cette manière, le chef du laboratoire ainsi que la personne en formation peuvent se servir d'un outil très objectif pour juger si la performance du travail analytique est à la hauteur des exigences.

Evaluation des essais d'aptitude

Si le laboratoire participe régulièrement à des essais d'aptitude semblables, le fait de représenter les résultats de l'essai d'aptitude sur des cartes de contrôle (semblables à des cartes X) fournit au responsable qualité une bonne vue d'ensemble de la performance, comprenant les effets systématiques possibles ou des tendances.

Ici le *z-score* est tracée sur une carte X. Normalement, LC = 0, LS = 2 and LA = 3.

$$z = \frac{(X_{\text{valeur labo}} - X_{\text{valeur assignée}})}{s} \quad \text{ou} \quad \text{zeta} = \frac{(X_{\text{valeur labo}} - X_{\text{valeur assignée}})}{s \sqrt{u_{\text{labo}}^2 + u_{\text{valeur assignée}}^2}}$$

Exemple: L'écart-type total dans un essai d'aptitude (tous les laboratoires) est de 0.08 mg/kg et le résultat est 0.12 mg/kg inférieur à la valeur assignée. Le *z-score* est alors -1.5. Selon la qualité analytique recherchée par le laboratoire, les limites d'action peuvent être établies à par exemple 1 ou 2 *z-score*. Pour la plupart des applications, 2 *z-score* seront utiles. Une tolérance spécifiée (voir également Chapitre 3) peut aussi être utilisée pour calculer le *z-score*. Une autre possibilité est le *zeta score*, en utilisant votre propre incertitude de mesure (u_{labo}), où u_{labo} est l'incertitude-type combinée.

Paramètres environnementaux et autres vérifications

Lorsque des paramètres environnementaux dans le laboratoire sont contrôlés, par exemple la température dans le laboratoire ou dans les réfrigérateurs, il est très utile et aisé d'utiliser un type simple de carte de contrôle pour tracer les valeurs obtenues. Dans de tels cas la température idéale et prévue sert de ligne centrale, et les limites autorisées servent de limites d'action. Les cartes de contrôle donnent une présentation graphique très simple de toute tendance ou variation inattendue pouvant influencer les analyses et méritant ainsi d'être prises en considération.

De la même manière, il est utile de tracer les résultats de la vérification périodique d'une balance analytique ou d'autres contrôles réguliers, pour identifier toute tendance du matériel, mais aussi pour voir si les résultats se situent à l'intérieur ou à l'extérieur des limites permises.

12. Expressions / termes et équations

Dans ce chapitre, nous tentons de décrire les équations statistiques et les termes utilisés dans cet ouvrage d'une manière claire. Des définitions exactes des termes utilisés sont trouvés dans le VIM (13). Les citations directes de cette référence sont donnés en italique ci-dessous. Tous les termes définis ici sont marqués en gras.

Expressions / Termes

Exactitude de la mesure

Etroitesse de l'accord entre le résultat d'un mesurage et une valeur vraie du mesurande (13). L'exactitude est affectée par des **effets systématiques** et aléatoires.

Analyte

La substance ou le paramètre faisant l'objet d'une mesure.

Série d'analyses

Analyses d'un certain nombre d'échantillons de routine et **d'échantillons de contrôle**. En général une **valeur de contrôle** pour chaque série est tracée sur chaque carte de contrôle.

Biais – erreur systématique

La différence entre la valeur de référence acceptée et la **valeur moyenne** d'un nombre élevé de résultats d'analyses (*Figure 6*).

Intervalle de confiance

L'étendue autour d'une valeur moyenne à l'intérieur de laquelle un pourcentage défini de valeurs est prévu de se trouver. Par exemple, pour une distribution normale, approximativement 95% des valeurs se trouvent entre $\pm 2 s$ (*Figure 7*).

Carte de contrôle

L'outil principal du contrôle qualité interne. Une carte où des **valeurs de contrôle** sont établies et sont comparées avec des **limites de contrôle**.

Limites de contrôle

Limites figurant sur une carte de contrôle. Il y a deux limites de contrôle: les limites d'action (LA) et les limites de surveillance (LS).

Échantillon de contrôle

Échantillon dont les résultats d'analyse sont utilisés pour construire des **cartes de contrôle**, par exemple solutions étalon, échantillons réels, blancs.

Valeur de contrôle

Résultats d'analyse au cours d'un contrôle qualité interne étant tracés sur la **carte de contrôle**. Ceci peut être une valeur unique, une valeur moyenne ou une étendue. Ces valeurs sont rapportées d'une autre manière que les résultats d'analyse provenant d'échantillons de routine: les valeurs de contrôle sont rapportées avec un chiffre significatif supplémentaire, et les valeurs négatives sont également rapportées, par exemple une valeur de contrôle de 0,07 mg/l sur une carte X peut être rapportée en tant que <0,1 mg/l pour un échantillon de routine.

Nombre de degrés de liberté, ddl

Le nombre de comparaisons indépendantes pouvant être faites entre des résultats individuels dans une série. Généralement parlant, le nombre de degrés de liberté, par exemple pour un écart-type estimé, nous donne une indication sur la fiabilité de l'estimation. Plus le nombre de degrés de liberté est élevé, plus l'erreur aléatoire de l'estimation elle-même, s , décroît. Les degrés de liberté sont utilisés lorsque des quantités statistiques sont comparées, voir les test F et t ci-dessous.

Limite de détection

Le niveau de concentration le plus bas d'un **analyte** pouvant être décelé avec une méthode donnée, avec une probabilité donnée.

Mesurande

Quantité à mesurer, par exemple la quantité de cadmium soluble dans l'acide dans un échantillon d'eau douce (**l'analyte**).

Procédure de mesure

La description détaillée d'une méthode analytique utilisée par un laboratoire.

Incertitude de la mesure

Paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au **mesurande** (13). Dans de nombreux cas aujourd'hui, le nouveau concept d'incertitude de mesure a remplacé celui d'**exactitude** (**biais** + **dispersion** ou **justesse** + fidélité) – voir Figure 3.

Rejet de valeurs aberrantes

Dans les calculs statistiques, nous recommandons de rejeter des valeurs aberrantes éloignées de plus de 4 s de la moyenne (10). Ceci est une approche pratique. Une autre alternative est d'utiliser le test de Grubb.

Répétabilité

Le degré d'accord entre les résultats individuels provenant d'analyses répétées d'un échantillon, utilisant la même méthode et sous des conditions identiques.

Reproductibilité

Le degré d'accord entre les résultats individuels provenant d'analyses d'un échantillon, utilisant la même méthode mais sous des conditions variées, par exemple durée/temps, laboratoire.

Reproductibilité intra-laboratoire (Fidélité intermédiaire)

Le degré d'accord entre les résultats individuels provenant d'analyses d'un échantillon dans un laboratoire, avec la même procédure de mesure au cours d'une période de temps prolongée, par exemple un an (au minimum).

Résultat d'analyse

La valeur obtenue par l'application de la procédure de mesure. La **valeur de contrôle** tracée sur la **carte de contrôle** est, soit le résultat d'analyse d'un **échantillon de contrôle** (rapportée avec un chiffre significatif supplémentaire), soit une valeur calculée à partir des résultats d'analyse, par exemple l'étendue. Selon le type d'**échantillon de contrôle**, il se peut qu'une partie seulement de la procédure de mesure puisse être appliquée sur l'échantillon de contrôle.

Dispersion

La variation entre des résultats d'analyses indépendants obtenus sous des conditions stipulées. Le contraire est l'étroitesse d'accord entre des résultats d'analyse, aussi appelée fidélité.

Erreur systématique (biais)

La différence entre la valeur de référence acceptée et la **valeur moyenne** d'un nombre élevé de résultats d'analyse.

Justesse

L'étroitesse d'accord entre la **valeur moyenne** provenant d'un nombre élevé de résultats d'analyse et une valeur de référence acceptée. La justesse est normalement exprimée en termes de biais (**erreur systématique**).

Équations

Valeur moyenne (\bar{x})

La somme de tous les résultats individuels (x_i), divisé par le nombre (n) de résultats.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad 1)$$

Ecart-type (s).

Une mesure de la **dispersion** des résultats individuels (x_i) autour de la **valeur moyenne** (\bar{x})

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad 2)$$

Degrés de liberté, ddl = n - 1

Coefficient de variation (CV).

L'écart-type exprimé en pourcentage relatif de la **valeur moyenne**:

$$CV (\%) = \frac{100 \cdot s}{\bar{x}} \quad 3)$$

Ecart-type à partir de l'étendue (n=2).

Calculé pour être utilisé sur des cartes R (l'étendue équivaut ici à la différence entre deux valeurs): Pour les valeurs de n entre 3 et 5, voir Chapitre 14, *Tableau 4*

$$s = \frac{Etendue}{1,128} \quad (n = 2) \quad 4)$$

Test F. (voir Chapitre 13, *Tableau 3*)

Utilisé pour évaluer si les écart-types (s_1 et s_2) provenant de deux séries d'analyses diffèrent significativement :

$$F = s_1^2 / s_2^2, \quad s_1 > s_2 \quad 5)$$

Lorsque la valeur calculée de F est supérieure à la valeur de F critique figurant au *Tableau 3*, les deux écart-types diffèrent significativement.

Test t (voir Chapitre 13, *Tableau 2*).

Utilisé pour évaluer s'il y a une différence significative entre la **valeur moyenne** (\bar{x}) d'une série d'analyses et la valeur de référence acceptée (T):

$$t = \frac{|\bar{x} - T|}{s} \cdot \sqrt{n} \quad 6)$$

de même entre les valeurs moyennes (\bar{x}_1 et \bar{x}_2) de deux séries d'analyses différentes:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_c} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{(n_1 + n_2)}} \quad 7)$$

Où s_c est l'**écart-type** combiné, voir formule 9

Lorsque la valeur t calculée est supérieure à la valeur t critique figurant au *Tableau 2*, la différence entre les deux valeurs est significative statistiquement.

Moyenne combinée (\bar{x}_c) pour plusieurs séries d'analyses

Calculée à partir des valeurs moyennes de k séries d'analyses avec un total de $n_1+n_2+\dots = n_{tot}$ observations:

$$\bar{x}_C = \frac{n_1 \cdot \bar{x}_1 + n_2 \cdot \bar{x}_2 + \dots + n_k \cdot \bar{x}_k}{n_{tot}} \quad 8)$$

Ecart-type combiné (s_C) pour plusieurs séries d'analyses

Calculé à partir de l'écart-type pour k séries d'analyses avec un total de $n_1+n_2+\dots=n_{tot}$ observations:

$$s_C = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2 + \dots + (n_k - 1) \cdot s_k^2}{n_{tot} - k}} \quad 9)$$

Degrés de liberté, ddl = $n_{tot} - k$

Si n est approximativement le même pour chacune des séries,

$$s_C = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_k^2} \quad 10)$$

Limite de détection (LDD).

Est normalement fixée entre 3 s et 5 s . L'écart-type s est l'écart-type de répétabilité pour des bas niveaux de concentration.

13. Tableaux

Le tableau 2 est le premier de cette section, le tableau 1 est présenté page 5.

Tableau 2. Valeurs critiques de t (test bilatéral).

Degré de liberté	Niveau de confiance				Degré de liberté	Niveau de confiance			
	90	95	99	99,9		90	95	99	99,9
1	6,31	12,7	63,7	637	21	1,72	2,08	2,83	3,82
2	2,92	4,30	9,92	31,6	22	1,72	2,07	2,82	3,79
3	2,35	3,18	5,84	12,9	23	1,71	2,07	2,81	3,77
4	2,13	2,78	4,60	8,61	24	1,71	2,06	2,80	3,75
5	2,01	2,57	4,03	6,86	25	1,71	2,06	2,79	3,73
6	1,94	2,45	3,71	5,96	26	1,71	2,06	2,78	3,71
7	1,89	2,36	3,50	5,41	27	1,70	2,05	2,77	3,69
8	1,86	2,31	3,36	5,04	28	1,70	2,05	2,76	3,67
9	1,83	2,26	3,25	4,78	29	1,70	2,05	2,76	3,66
10	1,81	2,23	3,17	4,59	30	1,70	2,04	2,75	3,65
11	1,80	2,20	3,11	4,44	35	1,69	2,03	2,72	3,59
12	1,78	2,18	3,05	4,32	40	1,68	2,02	2,70	3,55
13	1,77	2,16	3,01	4,22	45	1,68	2,01	2,69	3,52
14	1,76	2,14	2,98	4,14	50	1,68	2,01	2,68	3,50
15	1,75	2,13	2,95	4,07	55	1,67	2,00	2,67	3,48
16	1,75	2,12	2,92	4,02	60	1,67	2,00	2,66	3,46
17	1,74	2,11	2,90	3,97	80	1,67	1,99	2,64	3,42
18	1,73	2,10	2,88	3,92	100	1,66	1,98	2,63	3,39
19	1,73	2,09	2,86	3,88	120	1,66	1,98	2,62	3,37
20	1,72	2,09	2,85	3,85	∞	1,64	1,96	2,58	3,29

Tableau 3. Valeurs critiques de F à un niveau de confiance de 95% (test bilatéral) pour ddl de 4 à 120

Valeurs de $F_{1-\alpha}$ (ddl ₁ , ddl ₂), $\alpha = 0,025$														
ddl ₁	4	5	6	7	8	10	12	15	20	24	30	40	60	120
ddl ₂														
4	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,84	8,75	8,66	8,56	8,51	8,46	8,41	8,36	8,31
5	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,62	6,52	6,43	6,33	6,28	6,23	6,18	6,12	6,07
6	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,46	5,37	5,27	5,17	5,12	5,07	5,01	4,96	4,90
7	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,76	4,67	4,57	4,47	4,42	4,36	4,31	4,25	4,20
8	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,30	4,20	4,10	4,00	3,95	3,89	3,84	3,78	3,73
10	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,72	3,62	3,52	3,42	3,37	3,31	3,26	3,20	3,14
12	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,37	3,28	3,18	3,07	3,02	2,96	2,91	2,85	2,79
15	3,80	3,58	3,41	3,29	3,20	3,06	2,96	2,86	2,76	2,70	2,64	2,59	2,52	2,45
20	3,51	3,29	3,13	3,01	2,91	2,77	2,68	2,57	2,46	2,41	2,35	2,29	2,22	2,14
24	3,38	3,15	2,99	2,87	2,78	2,64	2,54	2,44	2,33	2,27	2,21	2,15	2,08	2,01
30	3,25	3,03	2,87	2,75	2,65	2,51	2,41	2,31	2,20	2,14	2,07	2,01	1,94	1,37
40	3,13	2,90	2,74	2,62	2,53	2,39	2,29	2,18	2,07	2,01	1,94	1,88	1,80	1,72
60	3,01	2,79	2,63	2,51	2,41	2,27	2,17	2,06	1,94	1,88	1,82	1,74	1,67	1,58
120	2,89	2,67	2,52	2,39	2,30	2,16	2,05	1,94	1,82	1,76	1,69	1,61	1,53	1,43

ddl1 = degrés de liberté en numérateur (s_1^2), ddl2 = degrés de liberté en dénominateur (s_2^2)

Tableau 4. Facteurs pour l'estimation de l'écart-type à partir de l'étendue et le calcul de la ligne centrale, des limites de surveillance et des limites d'action pour la construction de cartes R (9).

Nombre de répliques	Ecart-type s	Ligne centrale LC	Limite de surveillance LS	Limite d'action LA	¹ Calculé à partir de
	Étendue moyenne/ d_2	$d_2 \cdot s$	$D_{LS}^1 \cdot s$	$D_2 \cdot s$	$D_{LS} = d_2 + \frac{2}{3}(D_2 - d_2)$
2	Étendue moyenne ² /1,128	1,128• s	2,833• s	3,686• s	
3	Étendue moyenne/1,693	1,693• s	3,470• s	4,358• s	
4	Étendue moyenne/2,059	2,059• s	3,818• s	4,698• s	
5	Étendue moyenne/2,326	2,326• s	4,054• s	4,918• s	

² Étendue moyenne
= $\frac{\sum (Max - Min)}{n_{\text{échantillons}}}$

Commentaires

Intervalle de confiance pour les limites de contrôle dans les cartes X et les cartes R

La limite d'action ($\pm 3s$) selon l'ASTM pour la carte X a un intervalle de confiance de 99,73 %, et pour la carte R ($3,68s$) d'environ 99 %. C'est ce qui est normalement utilisé et fonctionne bien. Les limites de surveillance calculées ont le même intervalle de confiance (environ 95,5 %) pour les deux types de cartes. (Pour le même intervalle de confiance dans la carte R que dans la carte X, le facteur sera de 4,3 au lieu de 3,686).

Différents facteurs pour le calcul des limites de contrôle

Si l'étendue moyenne est utilisée directement pour le calcul des limites de surveillance et d'action au lieu de l'écart-type, les facteurs seront, dans le cas par exemple de deux répliques: 2,512 et 3,268 (2,833/1,128) et 3,686/1,128).

14. Exemples

Dans ce chapitre, nous donnons des exemples de différentes cartes de contrôle tirés de secteurs différents. Tous les exemples se servent de données provenant des laboratoires respectifs des auteurs. Le processus de revue des limites de contrôle est décrit en détail dans l'Exemple 8.

Exemple 1

Détermination du Nickel dans de l'acier faiblement allié par Fluorescence X (XRF)

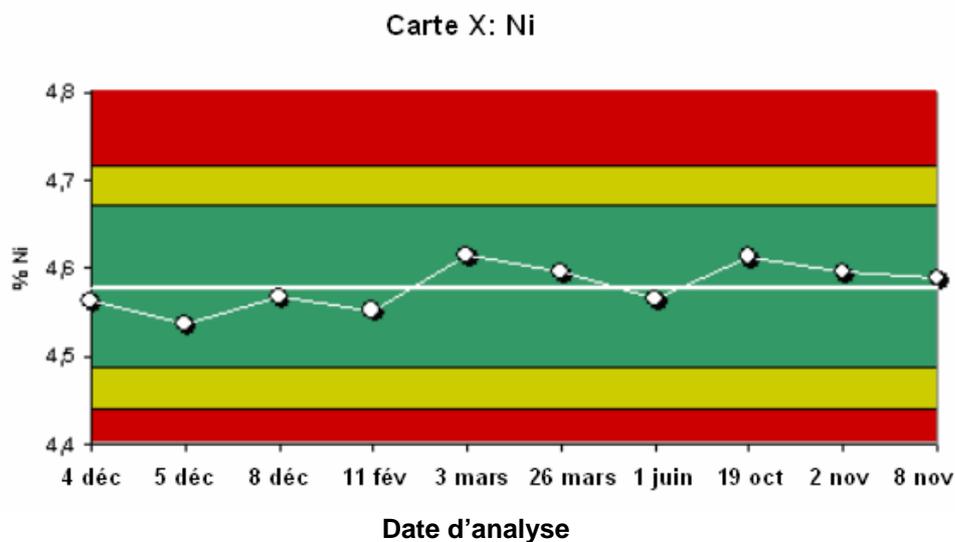
Type d'échantillon	Carte de contrôle	Limites de contrôle	Ligne centrale
Echantillon d'acier – échantillon de routine	Carte X	Ciblées	Valeur moyenne

Haute concentration de nickel. La valeur moyenne pour nos valeurs de contrôle au cours d'une année est de 4,58 % (abs.) avec un écart-type de 0,026 % (abs.). L'échantillon de contrôle couvre la procédure entière de mesure (polissage et mesure).

L'exigence pour l'incertitude de mesure⁵ (U) est de 4 % (rel). Ceci correspond à 2 % (rel) pour l'incertitude-type u_c . L'exigence sur le s_{RW} peut normalement être établie à la moitié ou 50 % de l'incertitude-type⁶, et nous pouvons alors estimer l'exigence à partir de

$$s_{RW} = \frac{u_c}{2} = \frac{U}{4} = \frac{4\% (rel)}{4} = 1\% (rel) \text{ ou } 0,0458\% (abs)$$

A partir de l'exigence pour la s_{RW} , nous calculons les limites de contrôle cibles.



$$\bar{x} = 4,58\% (abs)$$

$$S_{cible} = 0,0458\% (abs)$$

$$LC: 4,58\% (abs)$$

$$LS: 4,58 \pm 2 \cdot 0,0458 = 4,67 \text{ et } 4,49\% (abs)$$

$$LA: 4,58 \pm 3 \cdot 0,0458 = 4,72 \text{ et } 4,44\% (abs)$$

⁵ Des renseignements supplémentaires sur l'incertitude de la mesure U et l'incertitude-type sont disponibles dans le guide Eurachem (6)

⁶ En raison de la manière dont les écart-types sont ajoutés, ceci résultera en une **contribution** de 25% à l'incertitude-type.

Exemple 2

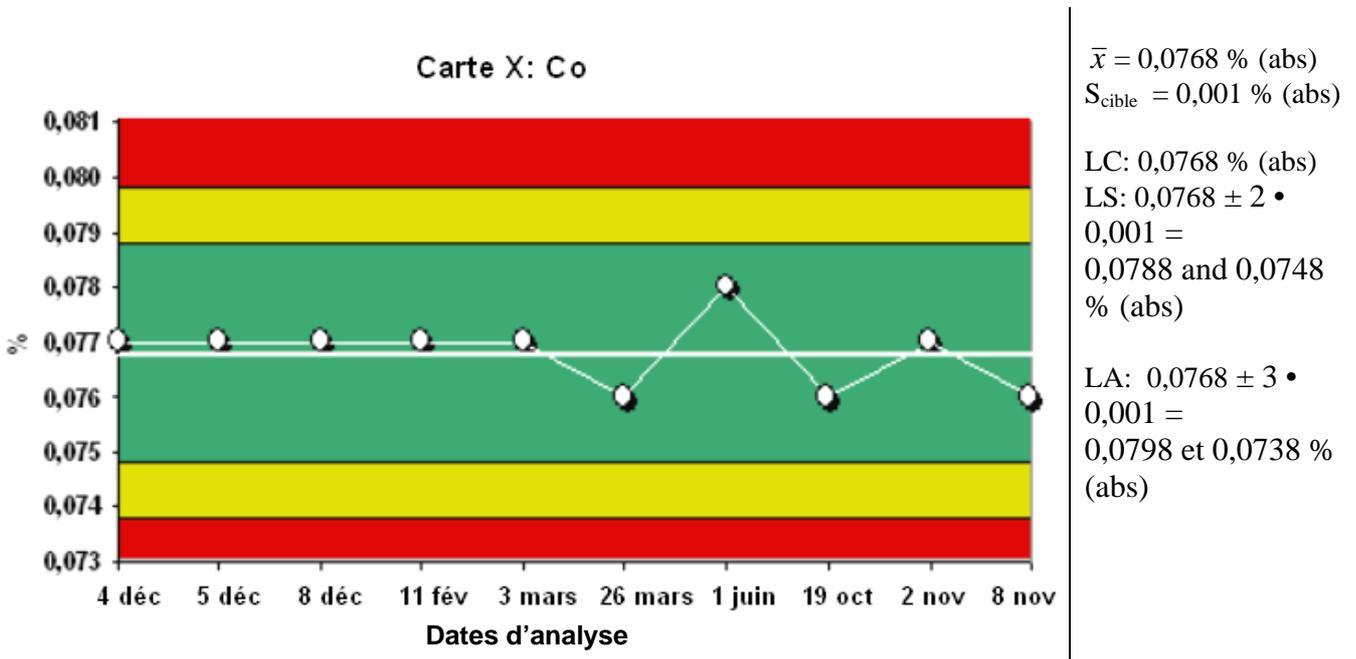
Détermination du Cobalt dans de l'acier faiblement allié par Fluorescence X (XRF)

Type d'échantillon	Carte de contrôle	Limites de contrôle	Ligne centrale
Echantillon d'acier – échantillon de routine	Carte X	Cibles	Valeur moyenne

Faible concentration de cobalt. La valeur moyenne pour nos valeurs de contrôle au cours d'une année est de 0,0768 % (abs) avec un écart-type de 0,00063 % (abs). L'échantillon de contrôle couvre la procédure entière de mesure (polissage et mesure).

L'exigence pour la limite de quantification LQ est de 0,01 % (abs) et ceci est normalement fixé à entre 6 et 10 fois l'écart-type. Ceci exige un écart-type de 0,001 % (abs) et cette valeur peut être utilisée pour fixer les limites de contrôle.

A partir de la limite de quantification, nous pouvons donc calculer la limite de surveillance:



Commentaire : la concentration de l'échantillon de contrôle est de 8 fois la LQ. Dans le cas présent, cela représente la concentration d'intérêt et est donc appropriée.

Exemple 3

Détermination de l'azote ammoniacal (N-NH₄) dans l'eau par la méthode au bleu d'indophénol

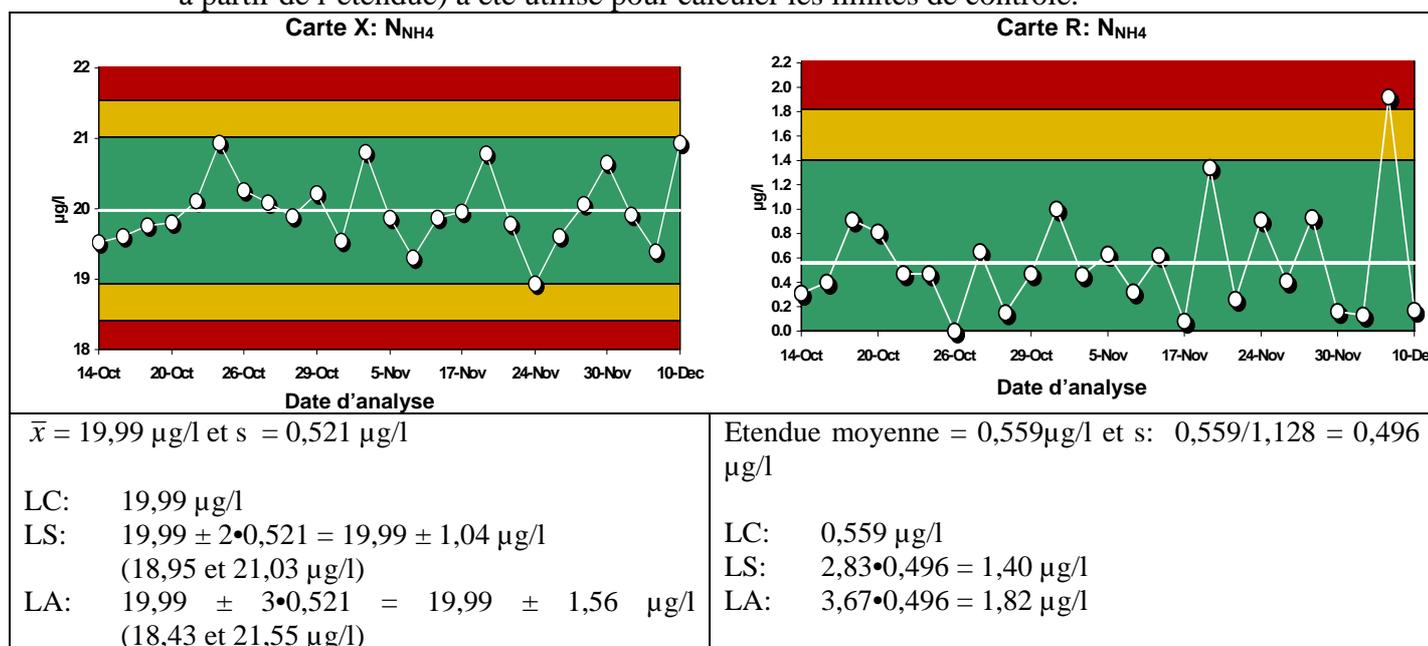
Type d'échantillon	Carte de contrôle	Limites de contrôle	Ligne centrale
Solution étalon	Carte X Carte R	Statistiques Statistiques	Valeur moyenne Valeur de l'étendue moyenne

Faible concentration (20 µg/l) dans une solution synthétique. Du (NH₄)SO₄ a été utilisé pour la préparation de la solution mère de 100 mg/l, et à partir de cela l'échantillon de contrôle a été préparé. La solution mère était différente de la solution utilisée pour la préparation de l'étalon (qui était préparé à partir de NH₄Cl). L'échantillon de contrôle a été appliqué pour l'analyse d'eaux d'une gamme de concentration entre 2 µg/l et 100 µg/l.

Le contrôle a été réalisé par des mesures en double.

La carte X et la carte R ont été établies comme suit :

- - La valeur moyenne des mesures en double a été utilisée pour tracer la carte X et la valeur moyenne de tous les résultats a servi de ligne centrale (LC). L'écart-type a été utilisé pour calculer les limites de contrôle.
- - Les résultats tirés du nombre d'échantillons mesurés en double ont été appliqués pour tracer la carte R. L'étendue moyenne a servi de ligne centrale (LC). L'écart-type (estimé à partir de l'étendue) a été utilisé pour calculer les limites de contrôle.



Commentaires

Sur la carte X la valeur moyenne était la même que la concentration calculée de 20 µg/l – aucun effet systématique n'a été obtenu au cours des analyses. Aucun résultat n'a dépassé les limites de contrôle. (Chapitre 9). Sur la carte R, une valeur de contrôle a dépassé la limite d'action. L'échantillon a été re-analysé. Cette valeur de contrôle devrait être rejetée lors de la revue de la carte R (Chapitres 9 et 10).

Exemple 4

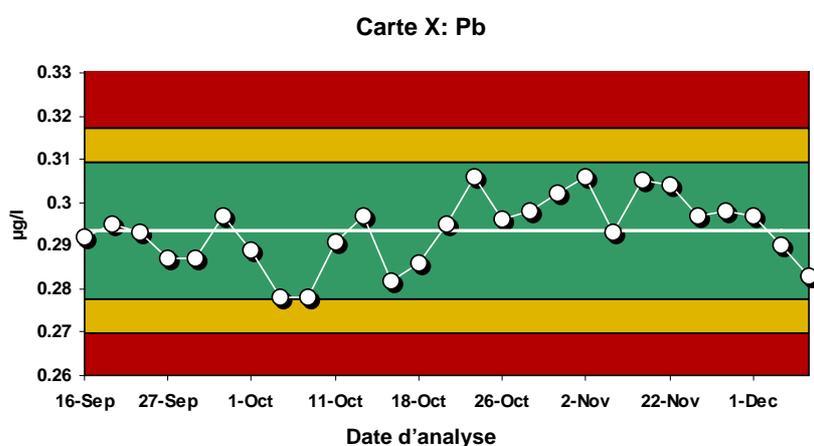
Détermination du Plomb dans l'eau par ICP-MS

Type d'échantillon	Carte de contrôle	Limites de contrôle	Ligne centrale
Eau de lac interne	Carte X	Statistiques	Valeur moyenne

Faible concentration de Pb (0,29 µg/l) dans un matériau interne. L'échantillon de contrôle a été préparé à partir d'eau de lac pour l'analyse de Pb à faible concentration (< 1 µg/l) dans les eaux. L'échantillon a été stabilisé par du HNO₃. Le contrôle a été réalisé une fois dans chaque série d'analyses.

La carte X a été établie comme suit:

- Les résultats individuels ont été utilisés pour tracer la carte X
- La valeur moyenne de tous les résultats a servi de ligne centrale (LC).
- L'écart-type a été utilisé pour calculer les limites de contrôle.



$$\bar{x} = 0,294 \text{ µg/l}$$

$$s = 0,008 \text{ µg/l}$$

$$\text{LC: } 0,294 \text{ µg/l}$$

$$\text{LS: } 0,294 \pm 2 \cdot 0,008 =$$

$$0,294 \pm 0,016 \text{ µg/l}$$

$$(0,278 \text{ µg/l et } 0,310 \text{ µg/l})$$

$$\text{LA: } 0,294 \pm 3 \cdot 0,008 =$$

$$0,294 \pm 0,024 \text{ µg/l}$$

$$(0,270 \text{ µg/l et } 0,318 \text{ µg/l})$$

Commentaire

Sur la carte X les valeurs de contrôle sont situées à l'intérieur des limites. Aucun effet systématique n'a été détecté parmi les résultats.

Il y a 13 résultats consécutifs au-dessus de la ligne centrale. Ceci est hors-contrôle statistique, mais est considéré ici comme acceptable.

Exemple 5

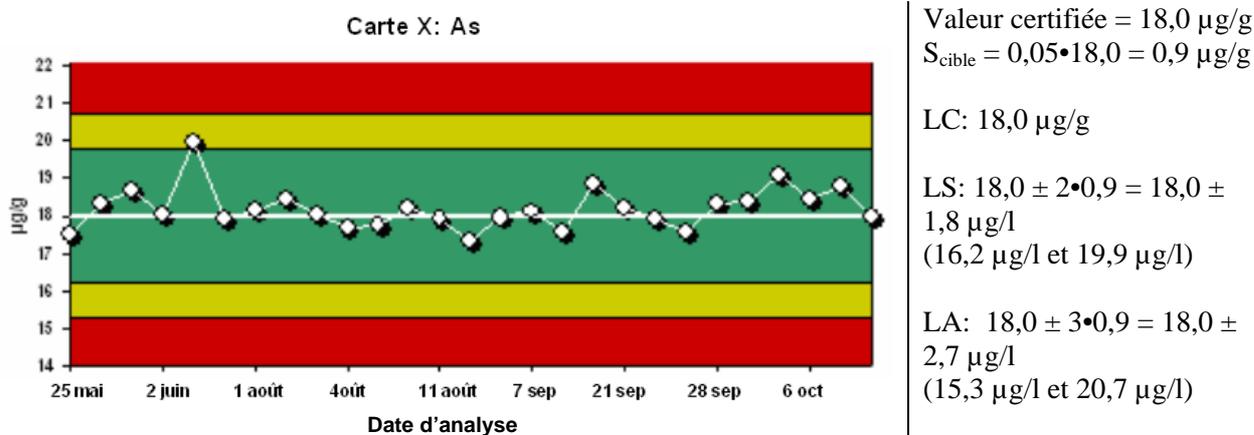
Détermination de l'Arsenic dans un matériau biologique par ICP-MS

Type d'échantillon	Carte de contrôle	Limites de contrôle	Ligne centrale
MRC	Carte X	Cibles	Valeur certifiée

Haute concentration de As ($18 \mu\text{g/g}$) dans le MRC (Dogfish muscle NRC/DORM-2). L'échantillon de contrôle a été utilisé pour la détermination de As dans un matériau biologique. L'échantillon a été analysé une fois pour chaque série d'analyses.

La carte X a été établie comme suit:

- Les résultats individuels ont été utilisés pour tracer la carte X.
- La valeur certifiée a servi de ligne centrale (LC).
- L'écart-type cible de 5 % a été utilisé pour calculer les limites de contrôle.



Commentaires

Sur la carte X, une valeur de contrôle a dépassé la limite de surveillance. Cependant, la valeur précédente et la suivante étaient toutes les deux à l'intérieur des limites de surveillance - la méthode était sous contrôle. (Chapitre 9).

Exemple 6

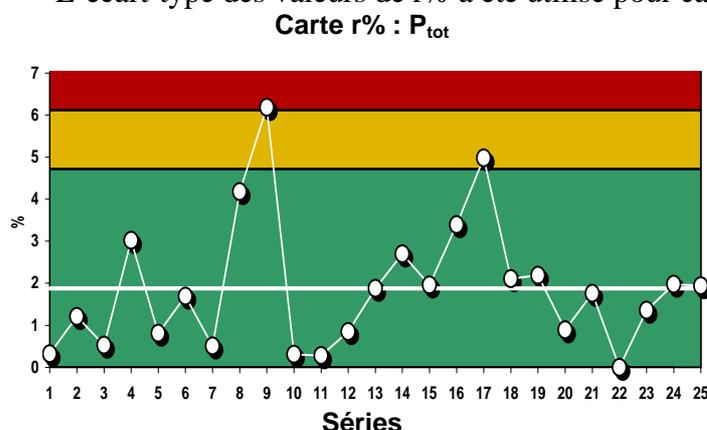
Détermination du Phosphore total dans l'eau par méthode spectrophométrique

Type d'échantillon	Carte de contrôle	Limite de contrôle	Ligne centrale
Echantillons de routine	Carte r%	Statistique	Etendue moyenne relative

Echantillon de routine (10 - 50 µg/l) Selon la validation de la méthode, la limite de détection (3 s) était de 2 µg/l. Dans chaque série d'analyses, un échantillon de routine a été analysé en double. Les résultats ont été appliqués pour la construction de la carte r%.

La carte r% a été établie comme suit:

- La différence entre les mesures en double, en pourcentage, de la valeur moyenne a été utilisée pour tracer la carte.
- La moyenne des valeurs de r% a servi de ligne centrale (LC).
- L'écart-type des valeurs de r% a été utilisé pour calculer les limites de contrôle



$$\bar{x} \% = 1,88 \%$$

$$s = 1,88/1,128 = 1,67 \%$$

$$LC = 1,88 \%$$

$$LS = 2,83 \cdot 1,67 \% = 4,73 \%$$

$$LA = 3,67 \cdot 1,67 \% = 6,13 \%$$

Commentaire

Sur la carte r%, deux valeurs de contrôle (séries 9 et 17) ont dépassé les limites de contrôle. Dans la série 17 la limite de surveillance a été dépassée et dans la série 9 la limite d'action a été dépassée. Dans la série 9 la répétabilité était hors-contrôle (Chapitre 9), et après avoir pris des mesures correctives, l'échantillon de contrôle et les échantillons de routine ont été re-analysés (série 10).

Exemple 7

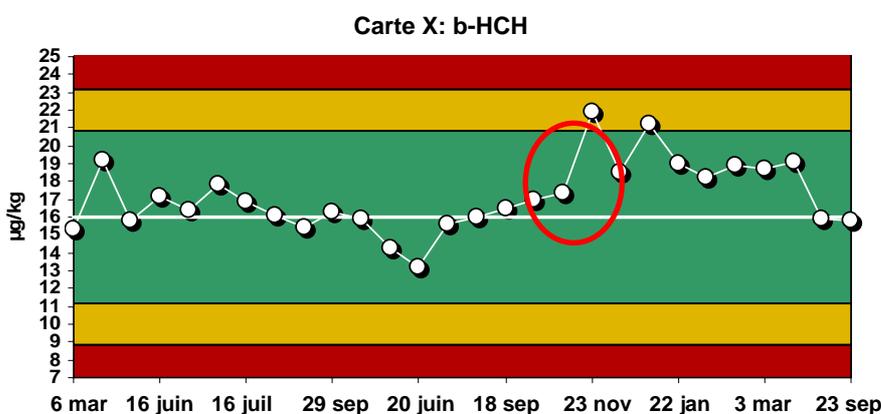
Détermination du b-HCH (hexachlorocyclohexane) dans un matériau biologique par chromatographie en phase gazeuse

Type d'échantillon	Carte de contrôle	Limites de contrôle	Ligne centrale
MRC	Carte X	Cibles	Valeur de référence

Huile de foie de morue BCR/598 avec b-HCH (16 µg/kg). L'échantillon de contrôle a été analysé pour l'analyse de b-HCH dans un matériau biologique. L'échantillon a été utilisé une fois pour chaque série d'analyses.

La carte X a été établie comme suit:

- Les résultats individuels ont été utilisés pour tracer la carte X
- La valeur certifiée a servi de ligne centrale (LC).
- L'écart-type cible de 15 % a été utilisé pour calculer les limites de contrôle



Valeur certifiée = 16,0 µg/kg
 $S_{\text{cible}} = 0,15 \cdot 16,0 = 2,4 \text{ µg/kg}$

LC: 16,0 µg/kg

LS: $16,0 \pm 2 \cdot 2,4$
 $= 16,0 \pm 4,8 \text{ µg/kg}$
 (11,2 µg/l et 20,8 µg/kg)

LA: $16,0 \pm 3 \cdot 2,4$
 $= 16,0 \pm 7,2 \text{ µg/kg}$
 (8,8 µg/l et 23,2 µg/kg)

Commentaire

Une tendance a été détectée parmi les résultats: à partir du 11 septembre les résultats étaient au dessus de la LC et deux valeurs de contrôle sur trois étaient une fois au dessus de la limite de surveillance. Autour du 1^{er} janvier les analyses étaient hors-contrôle.

Exemple 8

Détermination du Cuivre dans l'eau par ICP

Type d'échantillon	Carte de contrôle	Limites de contrôle	Ligne centrale
Standard synthétique interne	Cartes X et R	Statistiques	Valeur moyenne

L'échantillon de contrôle (1,00 ± 0,02 mg/l) a été préparé à partir d'un étalon commercial. L'échantillon a été stabilisé par HNO₃. Le contrôle a été réalisé deux fois dans chaque série d'analyses.

Les cartes X et R ont été établies en 2003. Les limites de contrôle et la ligne centrale ont été calculées à partir des 60 premières séries d'analyses.

Carte X:

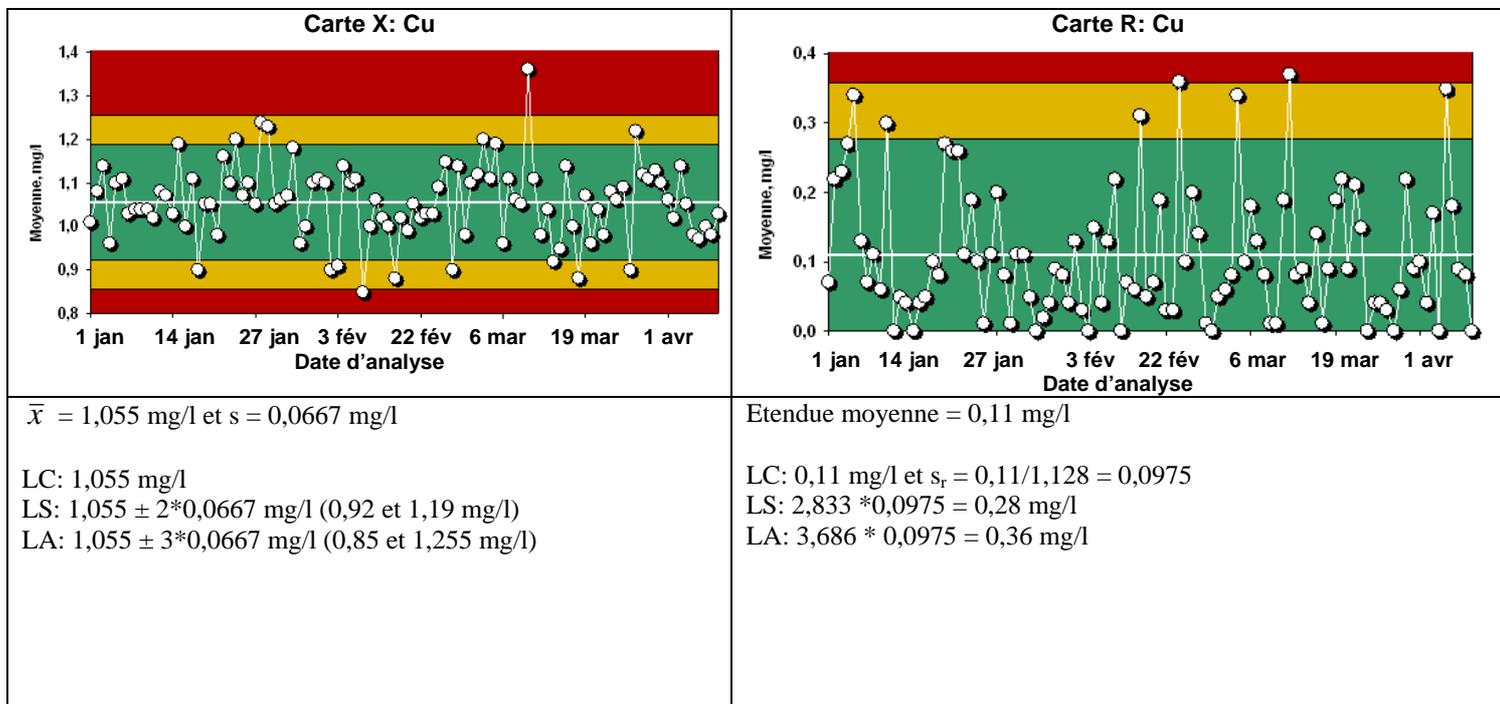
- La moyenne des résultats pour l'échantillon de contrôle a été utilisée pour tracer la carte.
- La valeur moyenne a servi de ligne centrale (LC).
- L'écart-type a été utilisé pour calculer les limites de contrôle.

Carte R:

- L'étendue des mesures en double (la valeur maximale moins la valeur minimale) a été utilisée pour tracer la carte.
- L'étendue moyenne pour les mêmes 60 séries d'analyses utilisées pour établir la carte X a servi de ligne centrale.
- L'écart-type de répétabilité (s_r) calculé à partir de l'étendue moyenne a été utilisé pour établir les limites de contrôle en étant multiplié par les facteurs D_{LS} et D_2 (Chapitre 12, Tableau 4).

Les cartes de contrôle ont été établies et les analyses ont été poursuivies.

:



Revue des données

Il s'agit maintenant de passer en revue les cartes de contrôle. Comme il a été décrit dans le Chapitre 9 nous examinons les 60 dernières séries de données. Celles-ci ont été tracées depuis le 9 février 2004.

Nous comptons le nombre de fois que les limites de surveillance ont été dépassées depuis le 9 février. Sur la carte X on peut identifier trois cas où la limite de surveillance est clairement dépassée, un de ceux-ci étant même à l'extérieur de la limite d'action, et cinq cas clairement en dessous de la limite de surveillance inférieure. Ceci fait un total de huit fois où les limites de surveillance ont été dépassées, ce qui justifie un changement des limites de contrôle préliminaires. Sur la carte R nous pouvons identifier cinq cas en dehors de la limite de surveillance, ce qui est inférieur au nombre exigé (plus de six fois), mais nous passons quand-même en revue les limites sur les deux cartes.

La valeur de contrôle sur la carte X le 11 mars se situait en dehors des limites d'actions. A cette date les résultats des analyses de routine ont été rejetées et les échantillons de routine ont été re-analysés ultérieurement. Cette valeur de contrôle est considérée comme étant une aberration car elle s'éloigne de la ligne centrale par plus de 4 écart-types, (voir la discussion portant sur les valeurs aberrantes au Chapitre 3). Nous avons pour cette raison exclu ce point de toute analyse statistique des données.

Nous calculons une nouvelle moyenne et un nouvel écart-type à partir des 59 derniers points sur la carte X (puisque la valeur aberrante en a été exclue), et une nouvelle étendue moyenne pour les 60 derniers points sur la carte R.

Nouvelle moyenne $\bar{x} = 1,041$ mg/l et nouvel $s = 0,0834$ mg/l	Nouvelle étendue R = 0,108 mg/l
--	---------------------------------

Carte X

Nous comparons le nouvel écart-type à l'original en faisant un test F.

$$s_{\text{nouvel}}^2 / s_{\text{original}}^2 = 0,0834^2 / 0,0667^2 = 1,563$$

Les valeurs de s ont 59 et 58 degrés de liberté puisqu'ils se basent sur 60 et 59 séries de données respectivement.

Au chapitre 13, *Tableau 3*, nous ne trouvons pas 58 ou 59 degrés de liberté, mais bien 60. Puisque la différence entre les valeurs dans la table pour 40 et 60 degrés de liberté est petite, nous n'avons pas besoin d'interpoler. En utilisant 60 degrés de liberté pour ddl_1 (nouvel s) et ddl_2 (s original), nous pouvons constater que la valeur critique pour F est de 1,67. Ceci est supérieur à notre valeur de F calculée (1,563), et donc la valeur pour le nouvel s n'est pas significativement supérieure à la valeur originale pour s. Cependant, cette valeur de F est proche de la valeur critique qu'on aurait obtenu considérant le nombre de fois que la valeur d'alerte a été dépassée (10 fois avec 60 données). Puisqu'il n'y a pas eu de changement significatif, nous recommandons de recalculer les limites de contrôle en se basant sur toutes les données. Il est toujours bien d'avoir des limites de contrôle bien déterminées et basées sur une période de temps aussi longue que possible, préférablement une année.

Nous allons maintenant vérifier si la ligne centrale a changé significativement. Cela se fait à travers un test t. L'équation utilisée figure au chapitre 14:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_C} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{(n_1 + n_2)}}$$

Cette équation utilise s_C , qui est l'écart-type combiné pour les deux séries de données donnant la valeur moyenne nouvelle. L'équation utilisée pour calculer le s_C est également donnée au Chapitre 12 :

$$s_C = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2 + \dots + (n_k - 1) \cdot s_k^2}{n_{\text{tot}} - k}} =$$

$$\frac{(60-1) \cdot 0,0667^2 + (59-1) \cdot 0,0834^2}{(60+59-2)} = 0,07545 \text{ mg/l}$$

Puisque s_C est maintenant basé sur les deux séries de données, il a $59 + 58 = 117$ degrés de liberté.

$$t = \frac{|1,055 - 1,041|}{0,07545} \cdot \sqrt{\frac{60 \cdot 59}{(60+59)}} = 1,012$$

Au chapitre 13, *Tableau 2* nous trouvons la valeur critique pour le test t à un niveau de confiance de 95%. La valeur critique est la même que pour 100 et 120 degrés de liberté et est donc valable pour 117 degrés de liberté: 1,98. La valeur de t obtenue à travers ce test est petite comparée à la valeur critique et nous ne voyons donc pas de différence significative entre la ligne centrale (valeur moyenne originale) et la moyenne tirée des 60 dernières séries de données.

Carte X préliminaire précédente	Nouvelle carte X basée sur une plus longue période de temps
$\bar{x} = 1,055 \text{ mg/l}$ et $s = 0,0667 \text{ mg/l}$	$\bar{x} = 1,052 \text{ mg/l}$ et $s = 0,0822 \text{ mg/l}$
LC: 1,055 mg/l	LC: 1,052 mg/l
LS: $1,055 \pm 2 \cdot 0,0667 \text{ mg/l}$ (0,92 et 1,19 mg/l)	LS: $1,052 \pm 2 \cdot 0,0822 \text{ mg/l}$ (0,888 et 1,217 mg/l)
LA: $1,055 \pm 3 \cdot 0,0667 \text{ mg/l}$ (0,85 et 1,255 mg/l)	LA: $1,052 \pm 3 \cdot 0,0822 \text{ mg/l}$ (0,806 et 1,300 mg/l)

Carte R

Sur la carte R nous avons une ligne centrale égale à l'étendue moyenne tirée des données initiales. L'étendue moyenne est proportionnelle à l'écart-type de répétabilité (voir Equation 4 au chapitre 14). Nous pouvons donc comparer les écart-types de répétabilité en comparant les étendues moyennes. Encore une fois, le test F est utilisé:

$$F = R^2_{\text{originale}} / R^2_{\text{nouvelle}} = 0,11^2 / 0,108^2 = 1,037$$

La valeur critique pour F trouvée dans le tableau 3 au chapitre 14 est 1,67. Ceci est supérieur à notre valeur de F calculée et ainsi l'écart-type de répétabilité – et l'étendue – n'a pas changé significativement. Nous recommandons de recalculer les limites de contrôle en se basant sur toutes les données. Le nouveau calcul a donné la même étendue moyenne et ne rend donc pas nécessaire une modification de la carte R.

Conclusion

Ces résultats montrent que la dispersion et le biais des analyses n'ont pas changé *significativement*. Nous avons utilisé des séries de données plus importantes afin de calculer de nouvelles limites de contrôle plus fiables en se basant sur toutes les données disponibles.

Cependant il y a un biais de 5% pour une solution étalon normale à un haut niveau et nous recommandons d'examiner ce fait et de modifier la procédure de manière à réduire le biais.

Exemple 9

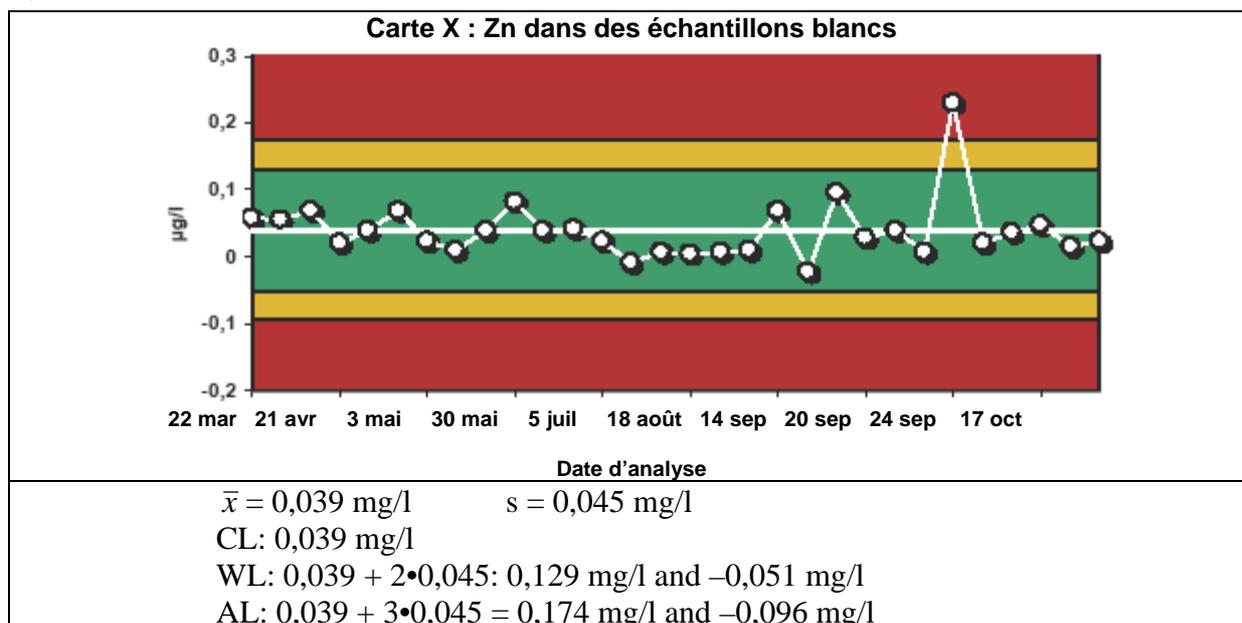
Détermination du Zinc dans du peroxyde d'hydrogène par ICP

Type d'échantillon	Carte de contrôle	Limites de contrôle	Ligne centrale
Blanc	Carte X	Statistique	Moyenne

La détermination du blanc a été effectuée pour vérifier la contamination. Dans la procédure, 50 ml de H₂O est évaporé jusqu'à un état quasi-sec, 0,5 ml d'acide sont ajoutés et dilués jusqu'à 5 ml.

Carte X

- La valeur moyenne des résultats a servi de ligne centrale (LC). L'écart-type a été utilisé pour calculer les limites de contrôle.
-



Commentaires

- Un seul résultat (24 sep) a excédé la limite d'action

15. Références

1. V. B. Jensen, K. Haapala, H. Hovind & Ö. Lindgren. *Handbook of internal quality control in water laboratories*. Copenhagen: Water Quality Institute, 1984 (in Danish).
2. H. Hovind: *Internal Quality Control. Handbook for Water Analysis Laboratories*. Oslo: Norwegian Institute for Water Research, 1986 (in Norwegian).
3. ISO / IEC 17025:2005 – *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, Geneva: International Organization for Standardization; 2005.
4. E. Hund, D. Luc Massart, J. Smeyers-Verbeke. *Operational definition of uncertainty*, TRAC 2001; 20(8):394-406.
5. B. Magnusson, T. Naykki, H. Hovind, M. Krysell. *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty*. NORDTEST report TR 537 (project 1589-02) 2003. Internetversion 2003. Can be obtained from www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm under link Rapporteur: accessed 2007-03-25.
6. Eurachem/CITAC Working Group. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. EURACHEM/CITAC Guide, 2nd Internet edition 2000. www.eurachem.org, accessed 2007-03-25.
7. A. J. Duncan. *Quality control and industrial statistics*. 5th Edition. Homewood. Illinois: Richard D. Irwin, 1986.
8. R. V. Cheeseman & A. L. Wilson (revised by M. J. Gardner). *A manual on analytical quality control for the Water Industry*. Swindon (UK): Water Research Centre; 1989, Publication NS30.
9. ISO 8258. *Shewhart Control Charts*. Geneva: International Organization for Standardization; 1991.
10. ISO/CD 13530:2005. *Water quality Guide to analytical quality control for water analysis*. Geneva: International Organization for Standardization; 2005.
11. R. Calcutt & R. Boddy. *Statistics for analytical chemists*. New York/London: Chapman & Hall, 1983.
12. W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert: Funk W. *Quality assurance in analytical chemistry. Applications in Environmental, Food and Materials Analysis, Biotechnology and Medical Engineering*. 2nd revised Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
13. ISO Guide 99 (2007) International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms VIM 3rd edition, ISO, Geneva