

CARACTÉRISTIQUES des APPAREILS & MÉTHODES de MESURE

<http://ligodin.free.fr>
ligodin@free.fr

INTRODUCTION

☛ Les performances des **instruments** et des **systèmes de mesure**, ainsi que des **méthodes** et des **procédures de mesure**, déterminent la qualité de la mesure.

☛ Les performances sont évaluées pour les caractéristiques suivantes :

- **sélectivité et spécificité ;**
- **intervalle de mesure et ses limites, LOD, LOQ ;**
- **sensibilité ;**
- **résolution ;**
- **linéarité ;**
- **fidélité ;**
- **justesse ;**
- **exactitude ;**
- **robustesse.**

☛ Toutes ces caractéristiques permettent d'obtenir, pour un mesurage donné, la qualité globale recherchée qui est l'**exactitude de mesure**.

Document 1 : Sélectivité - spécificité

1/ DÉFINITION

☛ **Sélectivité (VIM 4.13) : propriété d'un système de mesure, utilisant une procédure de mesure spécifiée, selon laquelle le système fournit des valeurs mesurées pour un ou plusieurs mesurandes, telles que les valeurs de chaque mesurande sont indépendantes des autres mesurandes ou d'autres grandeurs dans le phénomène, le corps ou la substance en cours d'examen.**

Exemple 1 : Aptitude d'un système de mesure à mesurer la concentration en quantité de matière de créatinine dans le plasma sanguin par une procédure sans être influencé par les concentrations de glucose, d'urate, de cétone et de protéines.

Exemple 2 : Aptitude d'un spectromètre de masse à mesurer les abondances en quantité de matière de l'isotope ^{28}Si et de l'isotope ^{30}Si dans du silicium provenant d'un dépôt géologique sans influence entre eux.

☞ La **sélectivité** est donc la capacité, d'un système de mesure utilisant une procédure de mesure spécifiée, à déterminer la valeur de un (ou plusieurs) mesurande(s) correspondant à des constituants donnés dans un mélange, ces valeurs étant indépendantes les unes des autres.

☞ Il est d'usage courant d'employer le terme “**spécificité**” lorsque la procédure de mesure permet de déterminer exclusivement la valeur d'un seul mesurande, avec la garantie que l'indication obtenue provient uniquement de l'analyte considéré.

La spécificité est donc un cas particulier de la sélectivité.

1) Dans le cas du dosage des acides gras d'un mélange par CPG, le système utilisé permet de séparer les différents acides gras puis de les quantifier indépendamment.

Qualifier cette procédure de mesure :

2) Dans le cas du dosage du glucose par la méthode enzymatique à la glucose oxydase : le système utilisé permet de doser uniquement le glucose.

Qualifier cette procédure de mesure :

La sélectivité est la première caractéristique à étudier, puisqu'elle permet de vérifier que l'indication correspond bien uniquement au mesurande.

2/ CAUSE DU MANQUE DE SÉLECTIVITÉ

👉 Le manque de sélectivité est dû à la présence de constituants interférents qui vont, lors du mesurage :

- soit se comporter comme la substance d'intérêt, ce qui conduit alors à une surestimation de la valeur du mesurande ;
- soit gêner la réponse due à la substance d'intérêt, ce qui conduit alors à une mauvaise estimation de la valeur du mesurande.

👉 Ces constituants interférents peuvent être :

- divers autres composants de la matrice : on dira alors que la source d'erreur est la “**Matière**” ou qu'il y a un “**effet matrice**” ;
- divers constituants des réactifs utilisés lors de la préparation préalable de l'échantillon dans lequel se trouve l'analyte : on dira alors que la source d'erreur est le “**Moyen**”.

3/ MISE EN ÉVIDENCE DE LA SÉLECTIVITÉ

☛ Deux types de tests sont classiquement utilisés :

- Le **test utilisant le score z** permet de définir, a priori, un certain nombre de composés susceptibles d'interférer, en raison de leur ressemblance avec l'analyte ;
- Le **test des ajouts dosés** permet de rechercher d'éventuelles interférences dues à la matrice elle-même.

3.1. TEST UTILISANT LE SCORE Z

☛ Les mesurages sont effectués sur n (au moins 10) matériaux d'essais différents, mais contenant la substance d'intérêt (analyte) à des niveaux de concentrations voisins.

Pour chaque matériau d'essai, l'analyte est dosé en double dans un échantillon et dans deux situations différentes :

- Dans l'échantillon initial de rang i (valeurs mesurées x_{i1} et x_{i2}) ;
- Dans l'échantillon **après ajout d'une quantité donnée du composé suspecté d'avoir une influence sur le résultat** (valeurs mesurées y_{i1} et y_{i2}).

- ☛ La quantité de composé suspect ajoutée est la même dans tous les échantillons des matériaux d'essai.

matériau d'essai	valeurs mesurées sans ajout		valeurs mesurées avec ajout	
1	x_{11}	x_{12}	y_{11}	y_{12}
...	...	...	...	...
i	x_{i1}	x_{i2}	y_{i1}	y_{i2}
...	...	...	...	...
n	x_{n1}	x_{n2}	y_{n1}	y_{n2}

- ☛ Pour chaque matériau d'essai i, il faut calculer :

- la moyenne des deux valeurs mesurées en l'absence du composé suspecté : $\bar{x}_i$
- la moyenne des deux valeurs mesurées en présence du composé suspecté : $\bar{y}_i$
- la différence entre les moyennes : $d_i = \bar{y}_i - \bar{x}_i$

- ☛ Il faut ensuite calculer :

- la moyenne des différences $\bar{d}$ et l'écart-type des différences $s(d)$.

◆ Calcul du score z

$$z = \frac{\bar{d}}{s(d)}$$

☛ Interprétation :

- Si $|z| \leq 2$: on peut considérer, avec un risque de 5 % de fausse conclusion, que l'influence du composé ajouté est négligeable sur le résultat d'analyse ;
- Si $|z| > 2$: on peut considérer, avec un risque de 5 % de fausse conclusion, que le composé ajouté a une influence sur le résultat d'analyse.

Cette interprétation du score z est basée sur le fait que l'écart $d_i = \bar{y}_i - \bar{x}_i$ est une variable aléatoire qui suit une loi normale.

3.2. TEST DES AJOUTS DOSÉS

- ☛ Ce test a pour but de vérifier que l'analyte est dosé en totalité, sans interférence positive ou négative qui serait due à la matrice elle-même.

☛ Démarche :

- Il faut choisir n matériaux d'essai différents (qui peuvent donc correspondre à des matrices légèrement différentes, par exemple des vins différents) ;

- Une **quantité connue de l'analyte est ajoutée dans chaque matériau d'essai** (cette quantité est en général choisie de l'ordre de grandeur de la quantité d'analyte naturellement présente dans le matériau d'essai lui-même).
- L'ensemble doit permettre de couvrir le domaine d'application de la méthode.

matériau d'essai	valeurs mesurées sans ajout	Quantité ajoutée	valeurs mesurées avec ajout	Quantité retrouvée
1	x_1	v_1	w_1	$r_1 = w_1 - x_1$
...	...	...	...	...
i	x_i	v_i	w_i	$r_i = w_i - x_i$
...	...	...	...	...
n	x_n	v_n	w_n	$r_n = w_n - x_n$

☛ L'étude de la spécificité est basée sur l'étude de la droite de régression :

$$r = a.v + b$$

☛ Si la méthode est spécifique, dans chaque matériau d'essai, la quantité retrouvée doit être égale à la quantité ajoutée. Il faut donc vérifier que la droite a un coefficient directeur égal à 1 et qu'elle passe par l'origine.

Pour cela, il faut déterminer :

- la pente a ;
- l'ordonnée à l'origine b ;
- l'écart-type de la pente $s(a)$;
- l'écart-type de l'ordonnée à l'origine $s(b)$.

◆ Test de Student

☛ Les 2 hypothèses nulles H_0 suivantes sont testées séparément à l'aide du test de Student :

- Pente égale à 1 : $a - 1 = 0$
- Ordonnée à l'origine nulle : $b - 0 = 0$

Pour cela, on calcule la statistique t observée (t_{obs}) dans chaque cas :

- pour la pente :
$$t_{\text{obs}(a)} = \frac{|a - 1|}{s(a)}$$

- pour l'ordonnée à l'origine :
$$t_{\text{obs}(b)} = \frac{|b|}{s(b)}$$

☛ On compare ensuite chacune de ces valeurs à la valeur critique de Student, pour v degrés de liberté et pour le risque α : $t_{\text{critique bilatéral}}(1 - \alpha/2; v)$

On choisit en général $\alpha = 0,01$ (soit un risque de 1 % réparti en deux fois 0,5 %).

Le nombre de degrés de liberté est ici : $v = n - 2$

La table de Student donne, pour le risque $\alpha = 0,01$ et pour le nombre de degré de liberté $n - 2$, la valeur de $t_{\text{critique bilatéral}}(0,995; n - 2)$.

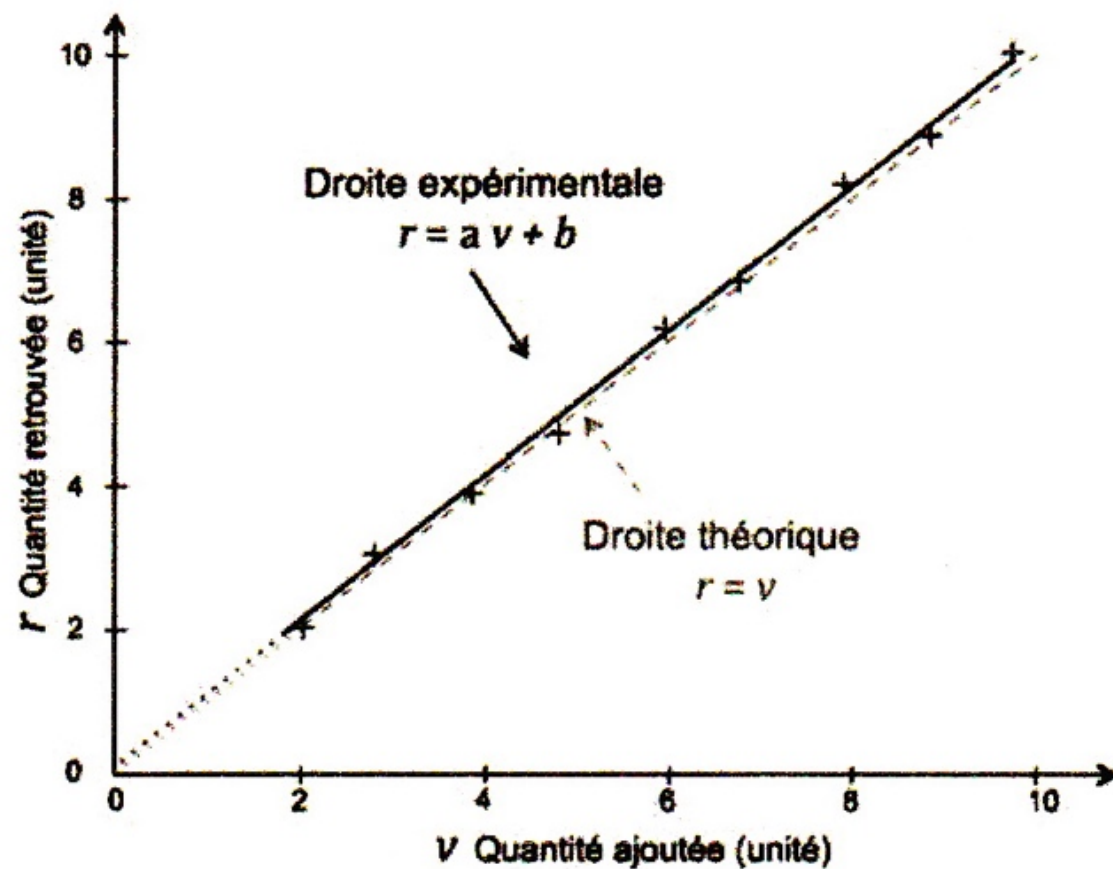
Cette valeur correspond à la limite au delà de laquelle l'hypothèse H_0 est rejetée avec un risque de 1 % de rejet à tort.

☛ **Interprétation :**

- Si $t_{\text{obs(a)}} \leq t_{\text{critique}}$: la pente de la droite est équivalent à 1, avec un risque de 1 %.
- Si $t_{\text{obs(b)}} \leq t_{\text{critique}}$: l'ordonnée à l'origine de la droite est équivalent à 0, avec un risque de 1 %.

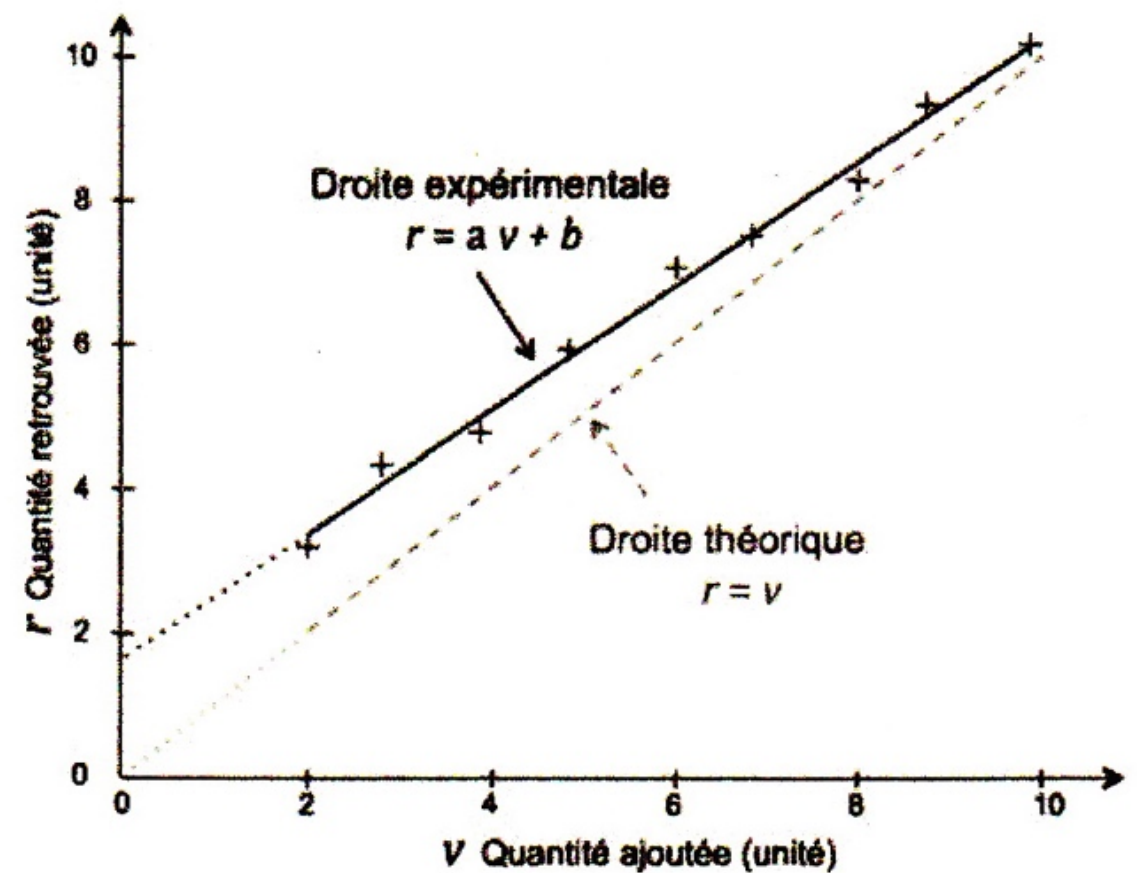
Si ces deux conditions sont vérifiées, l'équation de la droite de régression devient : $r = v$ (quantité retrouvée égale à la quantité ajoutée). On peut conclure que la méthode est spécifique avec un niveau de confiance de 99 %.

Représentation graphique



Les hypothèses $a = 1$ et $b = 0$ sont vérifiées avec un risque de 1 %.

La méthode est donc spécifique



Les hypothèses $a = 1$ et $b = 0$ ne sont pas vérifiées.

La méthode n'est donc pas spécifique

Document 2 : Intervalle de mesure et ses limites, LOD & LOQ

1/ DÉFINITION

☛ **Intervalle de mesure (VIM 4.7)** : ensemble des **valeurs** des **grandeurs** d'une même **nature** qu'un **instrument de mesure** ou un **système de mesure** donné peut mesurer avec une **incertitude instrumentale** spécifiée, dans des conditions déterminées.

La **limite inférieure de l'intervalle de mesure** est la plus petite valeur du mesurande pouvant être déterminée avec une **incertitude instrumentale** spécifiée, dans des conditions déterminées (anciennement appelée “limite inférieure de quantification”).

La **limite supérieure de l'intervalle de mesure** est la plus grande valeur du mesurande pouvant être déterminée avec une **incertitude instrumentale** spécifiée, dans des conditions déterminées (anciennement appelée “limite supérieure de quantification”).

L'intervalle de mesure est compris entre ces 2 limites.

☛ **Limite de détection (VIM 4.18) : valeur mesurée**, obtenue par une procédure de mesure donnée, pour laquelle la probabilité de déclarer faussement l'absence d'un constituant dans un matériau est β , étant donné la probabilité α de déclarer faussement sa présence.

Note : L'IUPAC recommande des valeurs par défaut de α et β égales à 0,05.

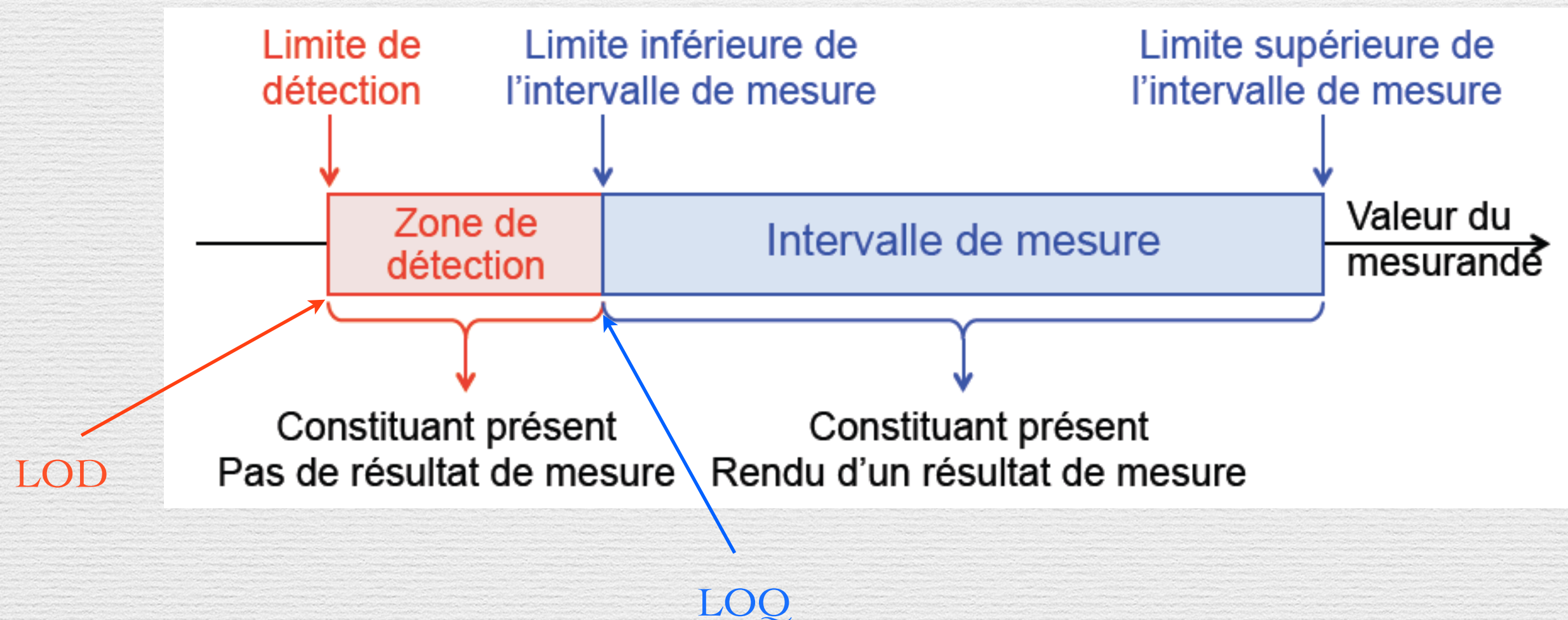
La **limite de détection** d'une procédure de mesure est donc la plus petite valeur du mesurande au-delà de laquelle il est permis de conclure, avec un certain niveau de confiance, qu'un échantillon est différent d'un blanc (un blanc ne contient pas l'analyte concerné) et donc que l'analyte est présent dans l'échantillon, avec ce niveau de confiance.

Q : Remplir le tableau ci-dessous en précisant si l'analyte est détecté ou pas. Critiquer.

Valeur mesurée	Analyte réellement ABSENT	Analyte réellement PRÉSENT
Valeur mesurée $\geq$ limite de détection		
Valeur mesurée $<$ limite de détection		

☛ Ces définitions s'appliquent à l'ensemble d'une procédure de mesure et d'un système de mesure donnés et concernent les **valeurs des grandeurs mesurées** et non plus uniquement les indications rendues par l'appareil de mesure.

2/ SCHÉMATISATION DE L'INTERVALLE DE MESURE ET DE LA ZONE DE DÉTECTION



3/ DÉTERMINATION DE LA LIMITE DE DÉTECTION ET DE LA LIMITE INFÉRIEURE DE L'INTERVALLE DE MESURE

3.1. DÉTERMINATION À L'AIDE D'UN BLANC

- ☛ Cette méthode peut s'appliquer quand le mesurage du blanc donne des valeurs présentant un écart-type non nul. Il est possible d'utiliser, selon les cas, un blanc réactif(s) ou un blanc matrice. Pour cela, il faut :
 - procéder au mesurage d'au moins 10 blancs (préparés indépendamment) ;
 - calculer la moyenne et l'écart-type des valeurs mesurées : $\overline{y_{\text{blanc}}}$ et $s(y_{\text{blanc}})$
- ☛ À partir de ces résultats, on définit conventionnellement :
 - la limite de détection : $L_D = \overline{y_{\text{blanc}}} + 3.s(y_{\text{blanc}})$
 - la limite inférieure de l'intervalle de mesure :
$$L_Q = \overline{y_{\text{blanc}}} + 10.s(y_{\text{blanc}})$$
- ☛ Lors des mesurages suivants, si l'indication de l'appareil de mesure est ajustée à zéro sur le blanc, la valeur mesurée pour le blanc est alors nulle et les formules se simplifient :
$$L_D = 3.s(y_{\text{blanc}}) \quad \text{et} \quad L_Q = 10.s(y_{\text{blanc}})$$

3.2. DÉTERMINATION À PARTIR DE L'ÉTUDE DE LINÉARITÉ

☛ Il est nécessaire de :

- procéder au mesurage de plusieurs étalons de niveaux différents (valeurs conventionnelles x) ;
- calculer les valeurs mesurées correspondantes (y), pour chaque niveau, à partir des indications obtenues et à l'aide de l'équation aux grandeurs établie préalablement ;
- établir la relation : valeur mesurée en fonction de la valeur conventionnelle de chaque étalon ;

l'équation de la droite de régression est de la forme :

$$y = a.x + b$$

En théorie, la courbe obtenue doit être une droite de pente égale à 1 et passant par l'origine ($a = 1$ et $b = 0$).

☛ Il faut alors déterminer :

- la pente de la droite de régression : a ;
- l'écart-type de l'ordonnée à l'origine : $s(b)$;

- La **limite de détection** : valeur du mesurande pour laquelle :

$$y = b + 3s(b)$$

d'où par report dans l'équation :

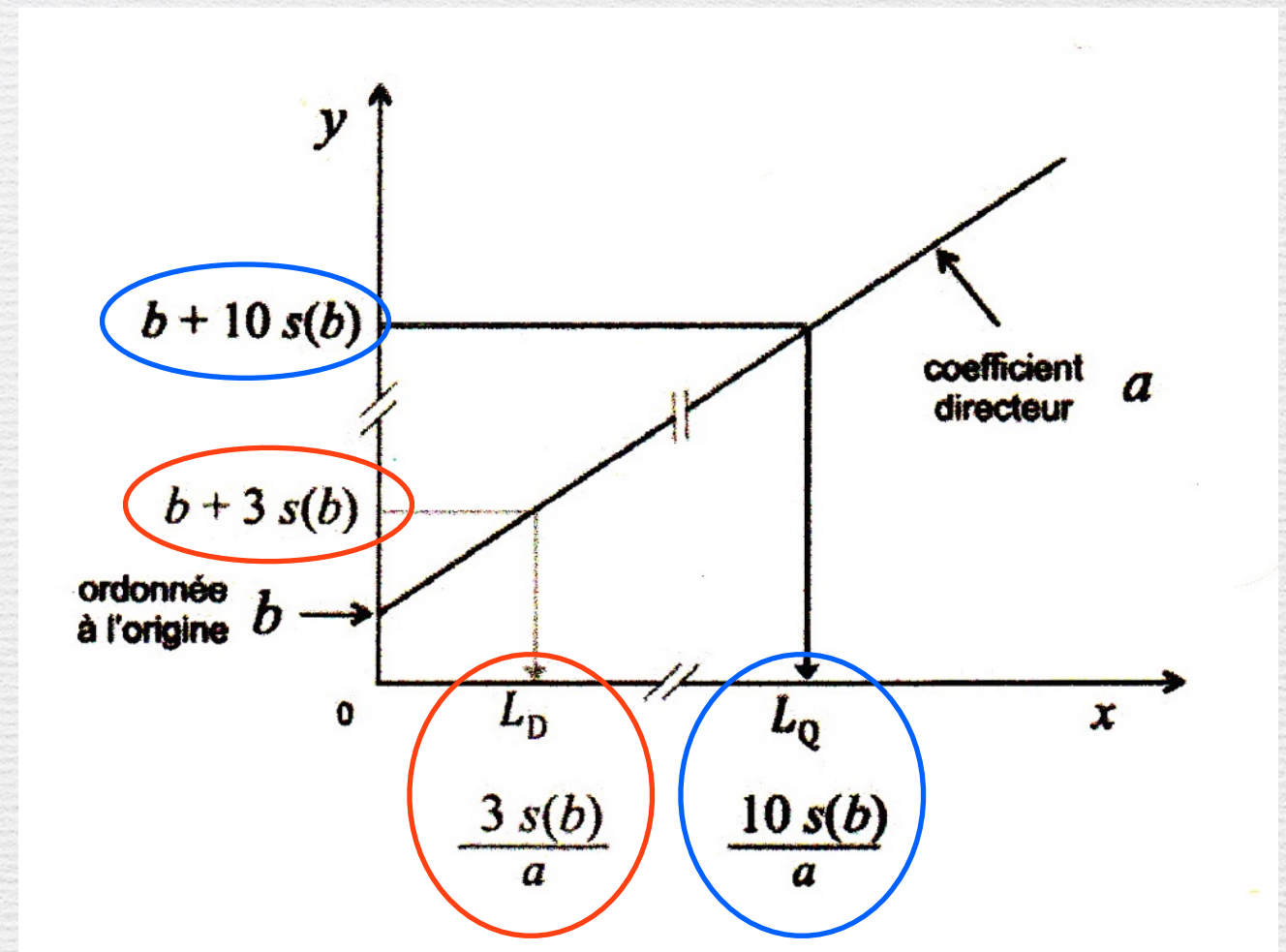
$$L_D = 3s(b)/a$$

- La **limite inférieure de l'intervalle de mesure** : valeur du mesurande pour laquelle :

$$y = b + 10s(b)$$

d'où par report dans l'équation :

$$L_Q = 10s(b)/a$$



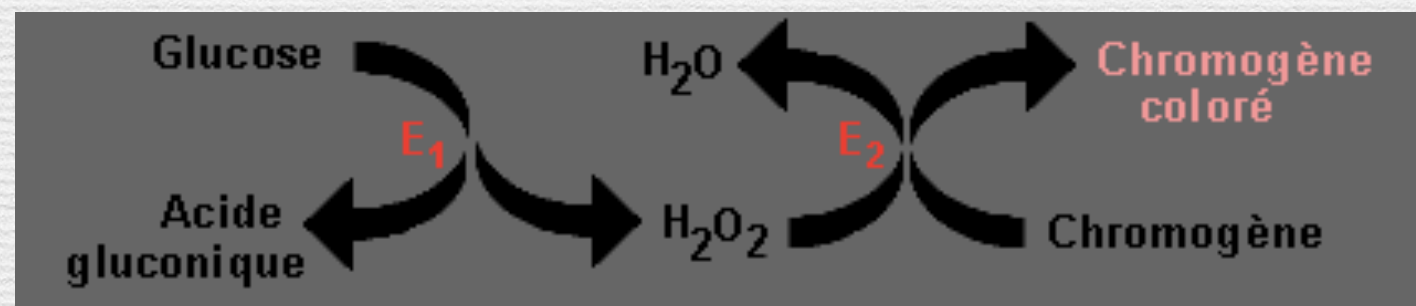
Remarque : L'ordonnée à l'origine b est l'équivalent de y_{blanc} dans la méthode précédente (puisque $x = 0$).

4/ EXEMPLE ILLUSTRANT LES CONCEPTS D'INTERVALLE DES INDICATIONS, INTERVALLE DE MESURE ET LIMITE DE DÉTECTION

☛ *Détermination de la concentration en quantité de matière du glucose dans le plasma d'un patient par technique spectrophotométrique.*

Le dosage est basé sur 2 réactions enzymatiques :

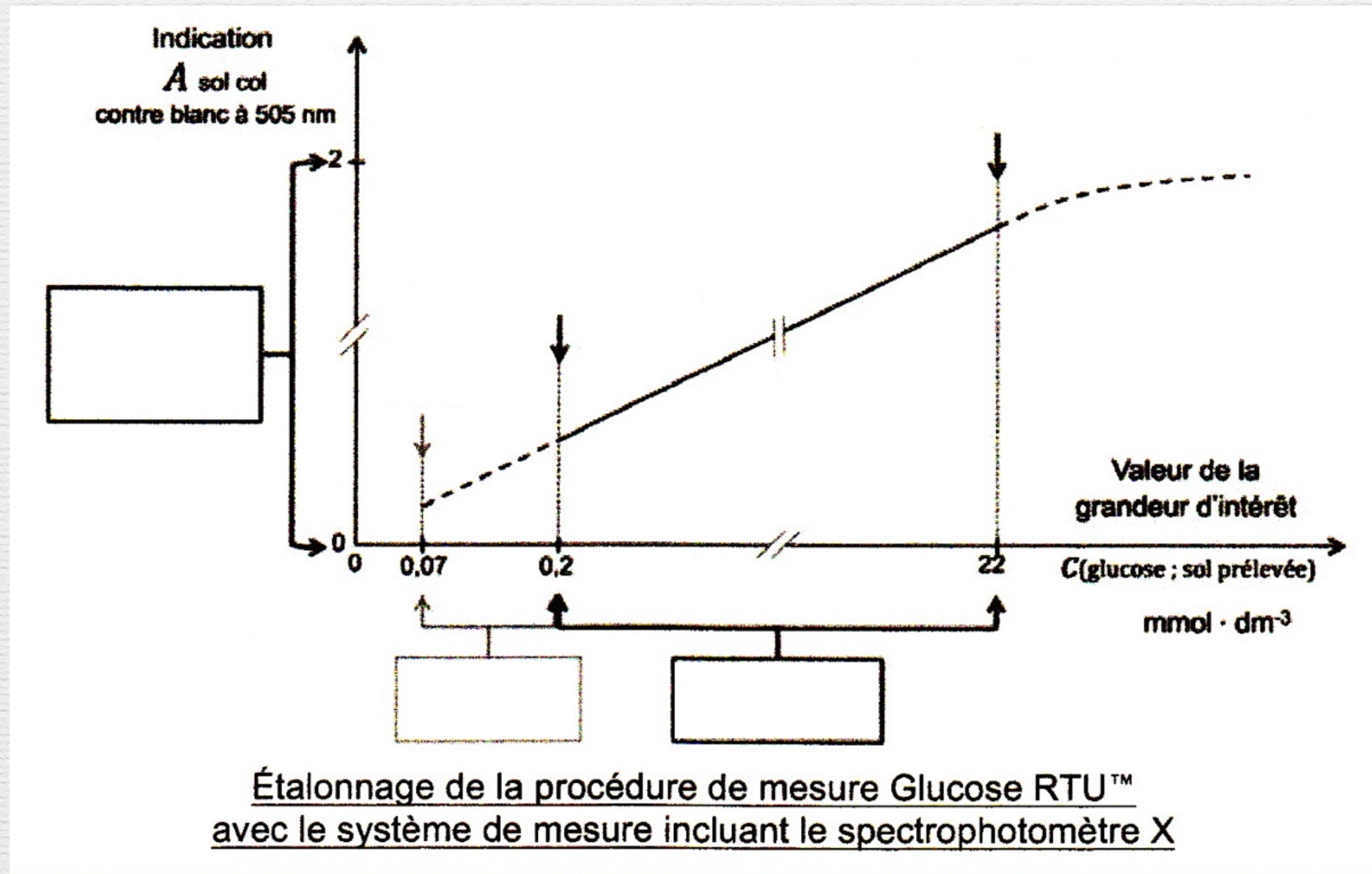
- la première, catalysée par la glucose oxydase (E1) utilise le glucose comme substrat et produit H_2O_2 .
- la seconde, catalysée par la peroxydase (E2) utilise le peroxyde d'hydrogène formé comme substrat ainsi qu'un chromogène et produit de l'eau et la forme colorée du chromogène.



Le chromogène coloré absorbe fortement à 505 nm, l'augmentation de A_{505} est directement proportionnelle à la concentration en glucose.

- ☛ La procédure de mesure, appliquée avec le système de mesure utilisé, doit être étalonnée à l'aide de plusieurs solutions étalon de glucose de concentrations différentes. Une courbe d'étalonnage peut être tracée : absorbance de la solution colorée contre le blanc en fonction de la concentration du glucose dans la solution prélevée (solution étalon ou échantillon).

1/ Remplir les cases vides et préciser le type de limites au-dessus des flèches correspondantes.



2/ Pour le dosage du glucose selon cette procédure de mesure avec le système de mesure indiqué, préciser la valeur de la limite de détection L_D , celle de la L_Q , ainsi que l'intervalle de mesure :

Document 3 : Sensibilité

1/ DÉFINITION

$$\text{Sensibilité} = \frac{\text{variation de l'indication}}{\text{variation de la valeur de la grandeur mesurée}} = \frac{\Delta \text{indication}}{\Delta \text{mesurande}}$$

- ☛ La sensibilité a une **unité** qui correspond au quotient de l'unité de l'indication sur l'unité du mesurande.
- ☛ La sensibilité s'applique à l'**ensemble** d'une **procédure de mesure** et d'un **système de mesure** donnés.

2/ DÉTERMINATION DE LA SENSIBILITÉ ET SON INTÉRÊT

- ☛ La sensibilité est déterminée à partir de l'étalonnage de la procédure de mesure, appliquée avec un système de mesure donné.

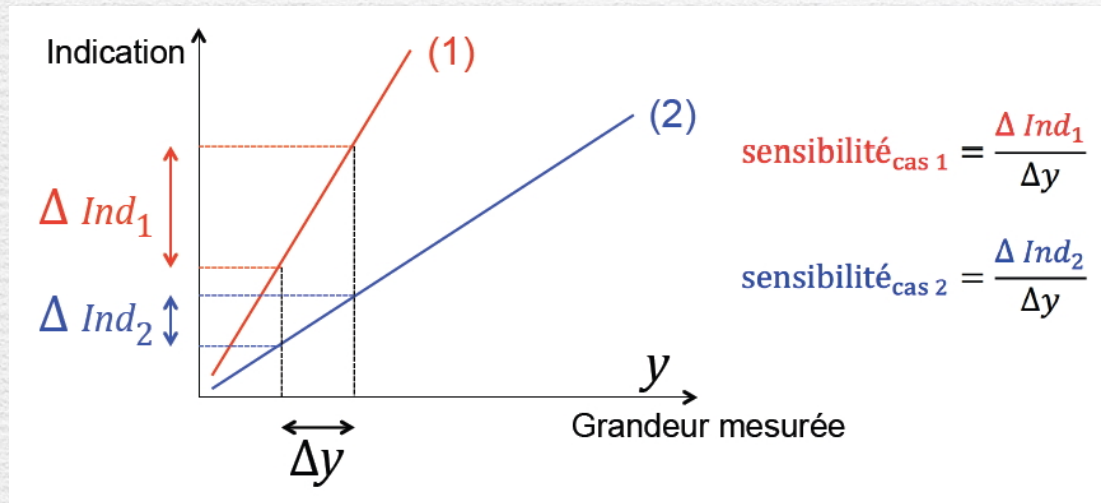
Il faut étudier la relation entre l'indication et le mesurande :

$$\text{Indication} = f(\text{mesurande})$$

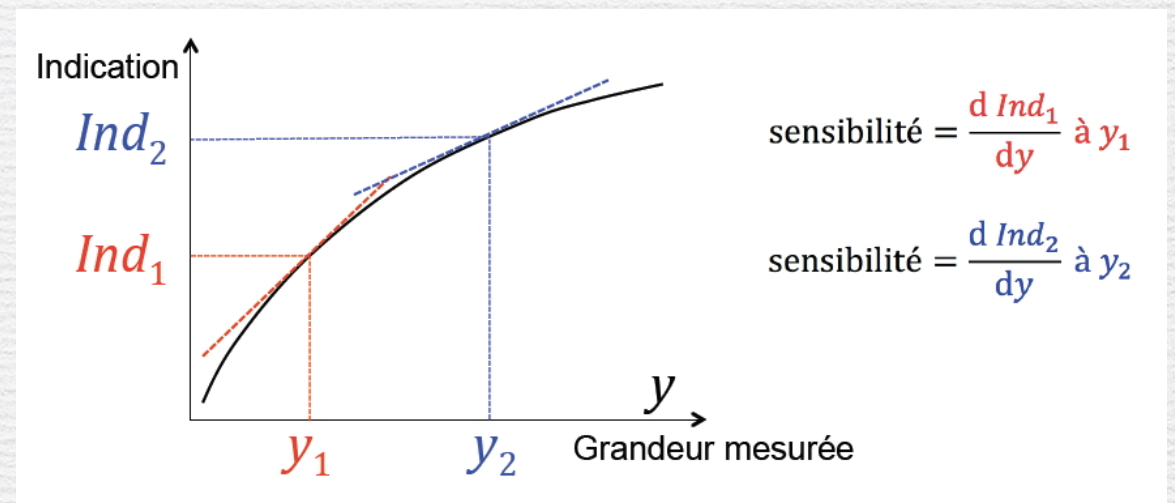
- ☛ Pour certains mesurages, la relation entre l'indication et la grandeur mesurée est linéaire (par exemple : relation entre la concentration en quantité de matière d'un constituant X dans une solution et l'absorbance de cette solution, pour un intervalle de concentration donné).

Pour d'autres mesurages, la relation n'est pas linéaire.

Relation linéaire



Relation non linéaire



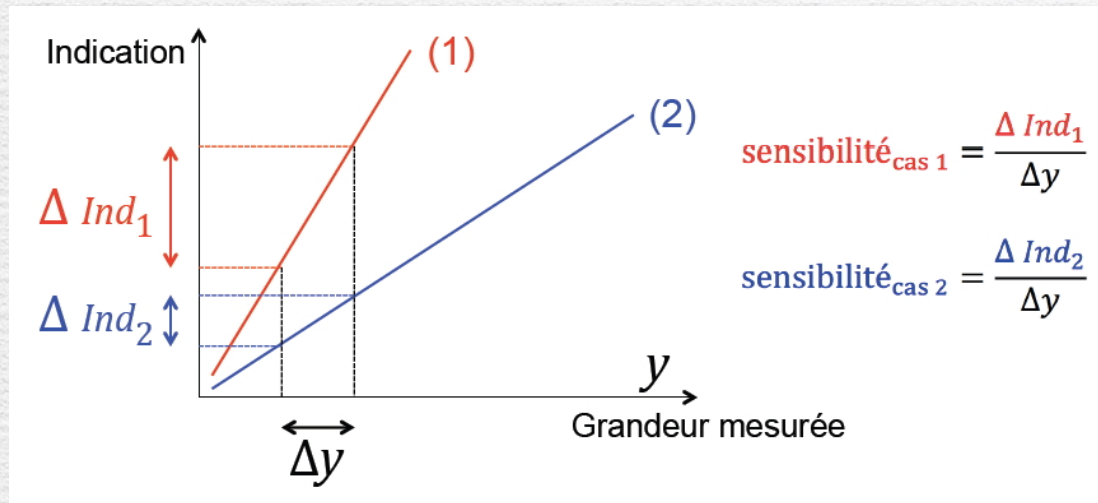
1/ Quelle est la droite qui présente la plus grande sensibilité ?

1/ À quel point de la courbe, la sensibilité est-elle la plus grande ?

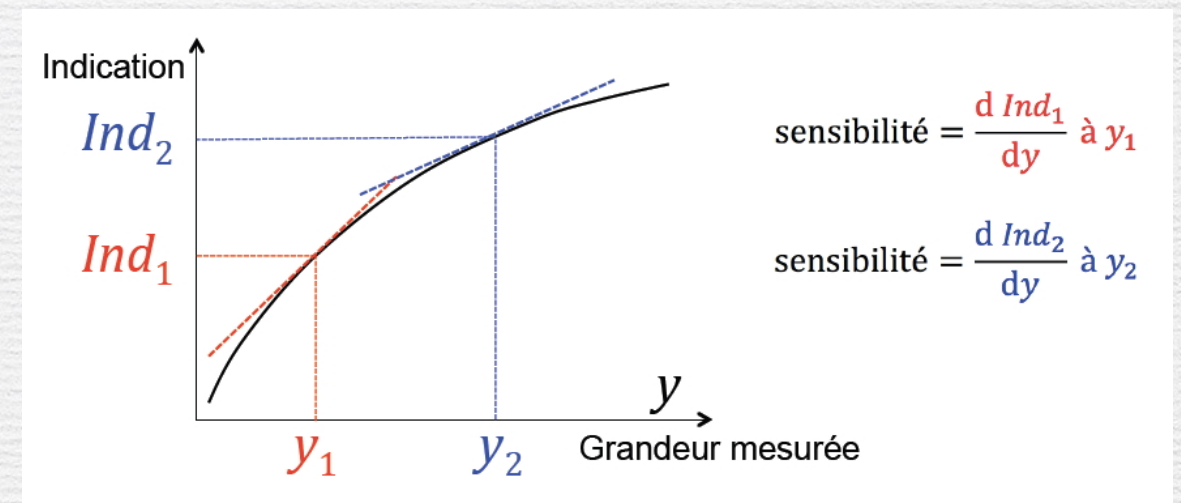
2/ À quoi correspond la sensibilité d'un point de vue graphique ?

2/ À quoi correspond la sensibilité d'un point de vue graphique ?

Relation linéaire



Relation non linéaire



3/ Comment est la sensibilité ?

3/ Comment est la sensibilité ?

Document 4 : Résolution

1/ DÉFINITIONS

☛ **Résolution d'un dispositif afficheur (VIM 4.15) : plus petite différence entre indications affichées qui peut être perçue de manière significative.**

☛ **Résolution (VIM 4.14) : plus petite variation de la grandeur mesurée qui produit une variation perceptible de l'indication correspondante.**

☛ Il faut donc distinguer :

- la résolution du dispositif afficheur d'un appareil de mesure (plus petite différence **entre deux indications**) ;
- la résolution d'une procédure de mesure avec le système de mesure utilisé (plus petite différence **entre deux valeurs du mesurande** donnant une variation perceptible d'indication du système de mesure).

Remarque : plus la valeur de la résolution est faible, meilleure est cette résolution.

2/ EXEMPLES

2.1. RÉOLUTION DE DISPOSITIFS AFFICHEURS

◆ Cas d'un pH-mètre



1/ Spécifications :

- Résolution : pH 0,01

- Intervalle des indications : pH 0 à 14

Quelle est la plus petite variation de pH qui provoquera la plus petite différence d'indication perceptible ?

◆ Cas d'un thermomètre

2/ Spécifications :

- Résolution : 0,1°C

- Intervalle des indications : - 50°C à + 150°C

Quelle est la plus petite variation de température qui provoquera la plus petite différence d'indication perceptible ?



2.2. RÉOLUTION D'UNE PROCÉDURE DE MESURE MISE EN OEUVRE AVEC UN SYSTÈME DE MESURE DONNÉ

◆ Cas d'un dosage spectrophotométrique

- ☛ Lors du dosage du glucose par la méthode enzymatique, on peut déterminer la résolution de la procédure de mesure avec le système de mesure utilisé ; cette résolution s'exprime en variation de concentration du glucose dans l'échantillon à doser, capable de provoquer une variation d'absorbance perceptible.

1/ Donner la loi qui permet d'établir la **relation théorique** entre l'indication ($A^{505 \text{ nm}}_{\text{sol. colorée contre blanc}}$) et la concentration de glucose dans l'échantillon à doser ($C_{(\text{glc} ; \text{échant})}$).

- ☛ La réalisation d'une gamme d'étalonnage permet de **déterminer expérimentalement** une valeur de la constante globale de proportionnalité, **a**, qui correspond à la pente de la droite d'étalonnage et donc à la **sensibilité de l'ensemble procédure de mesure/système de mesure**.

2/ Pour calculer la **résolution de l'ensemble procédure de mesure/système de mesure** elle-même, il faut calculer la plus petite variation de concentration de glucose dans l'échantillon à doser qui permette une variation d'absorbance perceptible (égale à la résolution du dispositif afficheur). Écrire la résolution_{procédure/système} = $\Delta C^{\text{mini}}_{(\text{glc} ; \text{échant})}$:

3/ EXEMPLE ILLUSTRANT LES CONCEPTS DE SENSIBILITÉ ET RÉOLUTION

3.1. APPAREIL DE MESURE

- ☛ Le dispositif afficheur d'un appareil de mesure donne directement comme indication la valeur de la grandeur pour laquelle il a été prévu.

Par exemple :

- une balance permet de déterminer une masse et affiche une masse ;
- un pH-mètre permet de déterminer un pH et affiche un pH.

◆ Exemple d'une balance : résolution du dispositif afficheur

La résolution du dispositif afficheur d'une balance donnée est : 0,01 mg ;

La résolution est toujours exprimée dans l'unité de la grandeur mesurée.

◆ Exemple d'une balance : sensibilité

1/ Les valeurs conventionnelles de deux masses étalon sont : 50,000 01 g et 24,999 98 g.
Les valeurs mesurées obtenues sur une balance donnée sont : 50,000 02 g et 24,999 89 g.

Déterminer la sensibilité de la balance :

Remarque : dans ce cas, la sensibilité n'a pas d'unité puisque c'est un rapport de deux grandeurs de même nature, exprimées dans la même unité.

2/ Conclure :

3.2. PROCÉDURE DE MESURE D'UN DOSAGE

☛ Lorsqu'une procédure de mesure d'un dosage est utilisée, le système de mesure rend une indication qui n'est pas de même nature que le mesurande. À partir de l'indication obtenue, la fonction de mesure permet de déterminer la valeur mesurée voulue.

C'est le cas, par exemple, du dosage spectrophotométrique du glucose par la méthode enzymatique.

◆ Sensibilité de l'ensemble procédure/système de mesure de la concentration du glucose

L'étalonnage a permis de déterminer la sensibilité puisque cette dernière est la pente de la droite d'étalonnage,

$$\begin{aligned} \text{Sensibilité}_{\text{procédure/système}} &= a \\ &= \frac{\Delta A_{\text{sol colorée contre blanc}}}{\Delta C_{(\text{glc ; étalon})}} = \frac{0,320}{5,00} = 0,064 \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \end{aligned}$$

Dans ce cas, la sensibilité a une unité car c'est un quotient de deux grandeurs de natures différentes.

Signification : la variation d'absorbance 0,064 est obtenue pour une variation du mesurande de 1 mmol.dm⁻³.

◆ Résolution de la procédure de mesure avec le système de mesure utilisé

Q. Calculer, à partir de la sensibilité et de la plus petite variation d'indication du dispositif afficheur du spectrophotomètre (0,001) :

La résolution est toujours exprimée dans l'unité de la grandeur mesurée.

Ici, une variation d'absorbance de 0,001 (résolution de l'afficheur) correspond à une variation du mesurande de $16 \mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ (résolution de la procédure de mesure avec le système de mesure utilisé).

Remarque :

Pour tous les appareils à affichage numérique, les variations de ± 1 sur le dernier chiffre affiché ne sont pas forcément significatives, suite à une certaine instabilité des appareils. Il faut donc prendre avec beaucoup de précautions les valeurs de résolution de l'ensemble procédure/système obtenues dans ces cas.

Document 5 : Linéarité

1/ DÉFINITIONS, INTÉRÊT ET DÉMARCHE D'ÉTUDE DE LA LINÉARITÉ :

[HTTPS://WWW.YOUTUBE.COM/WATCH?V=QX4dFF6KYIM](https://www.youtube.com/watch?v=QX4dFF6KYIM)

1/ Définir la linéarité d'une méthode de mesure :

2/ Après avoir fait les mesures, que cherche-t-on ?

3/ Comment peut-on retrouver la valeur de x ?

4/ Comment s'appelle l'écart entre la valeur mesurée et la valeur retrouvée ?

5/ Comment valide-t-on le modèle ?

6/ Que fait-on si le modèle n'est pas validé ?

7/ La répétition des mesures permet d'estimer un IC autour de la pente et permet de statuer sur la validité de la régression. Dans quel cas peut-on dire que la proportionnalité est vérifiée ?

2/ ESTIMATION DU DÉFAUT DE LINÉARITÉ

☛ L'estimation du défaut de linéarité nécessite d'abord d'établir l'**équation de la droite de régression** à partir des valeurs expérimentales : valeurs mesurées (y) en fonction des valeurs de référence (x).

2.1. ESTIMATION À L'AIDE DES COEFFICIENTS DE DÉTERMINATION ET DE CORRÉLATION

☛ Le calcul du **coefficient de détermination** (r^2) et du **coefficient de corrélation** (r) de la droite de régression, permet d'apprécier rapidement la linéarité de la méthode.

La valeur $r^2 = 0,98$ est classiquement utilisée comme limite inférieure permettant d'affirmer que la linéarité est vérifiée.

Dans le cas d'un coefficient de détermination trop faible, le tracé de la droite de régression permet de se faire une idée de l'origine du problème :

- Un point intermédiaire non aligné avec les autres : refaire toute la manipulation ;
- Un point extrême non aligné avec les autres : rejeter ce point et établir l'équation de la nouvelle droite de régression avec les points restants ; cette nouvelle étude peut conduire à redéfinir le domaine de linéarité.

Remarque

☛ Une autre façon d'estimer visuellement la linéarité consiste à observer la répartition des **résidus** c.a.d des **écarts entre chaque valeur mesurée et la valeur correspondante estimée** à partir de l'équation de la droite de régression. À chaque niveau, les résidus doivent être répartis équitablement autour de la valeur 0 (cf paragraphe 3).

2.2. ESTIMATION À L'AIDE D'UN TEST STATISTIQUE DE LINÉARITÉ

☛ Il est possible d'utiliser un test de validité ou non de la droite de régression, par exemple le **test de Fisher-Snedecor**.

◆ Démarche et calculs

Des mesurages répétés sont effectués pour plusieurs niveaux du mesurande :

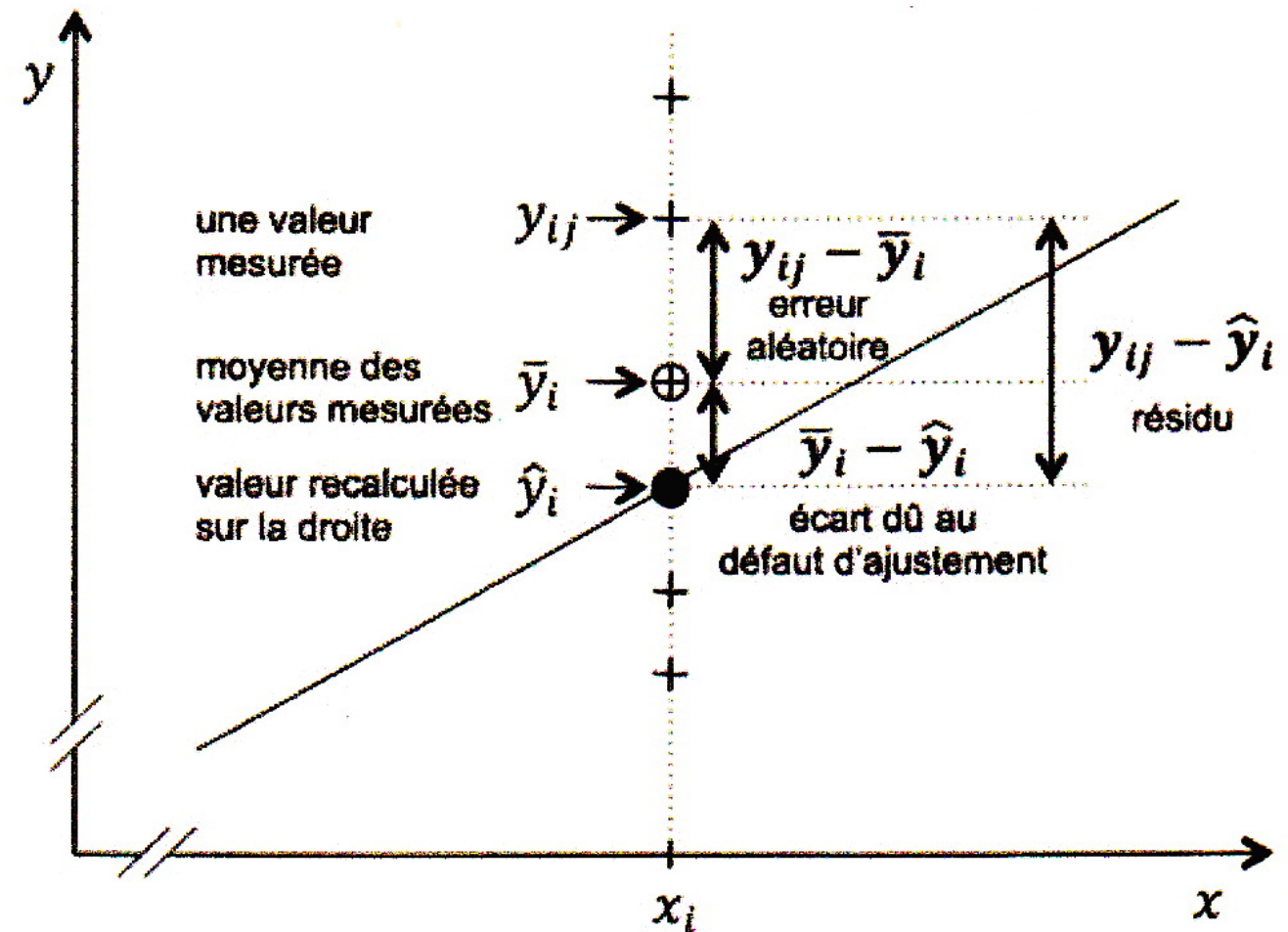
- k niveaux d'indice i ;
- n répétitions d'indice j.

On obtient un ensemble de valeurs mesurées y_{ij} .

À partir de toutes ces valeurs, on établit l'équation de la droite de régression $y = ax + b$

- À chaque niveau i on calcule :

- la moyenne des valeurs mesurées $\bar{y}_i$
- la valeur ajustée $\hat{y}_i = a x_i + b$, valeur recalculée à partir de l'équation de la droite de régression
- les erreurs aléatoires ou **écarts** entre chaque valeur mesurée et la valeur moyenne $y_{ij} - \bar{y}_i$
- l'**écart** entre la moyenne des valeurs mesurées et la valeur ajustée $\bar{y}_i - \hat{y}_i$ ou écart dû au défaut d'ajustement
- les **résidus** ou écarts entre chaque valeur mesurée et la valeur recalculée $y_{ij} - \hat{y}_i$



• En tenant compte de **tous les niveaux** on calcule :

- la **variance expérimentale** s^2_{exp} qui quantifie la dispersion de toutes les valeurs mesurées (y_{ij}) autour de leur moyenne à chaque niveau $\bar{y}_i$

Elle donne donc une estimation du **défaut de fidélité** de la procédure de mesure :

$$s^2_{\text{exp}} = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{k(n - 1)}$$

- la **variance** s^2_{def} qui quantifie la dispersion des moyennes $\bar{y}_i$ par rapport aux valeurs $\hat{y}_i$ correspondantes recalculées

Elle donne donc une estimation du **défaut d'ajustement** des valeurs mesurées par rapport à la droite :

$$s^2_{\text{def}} = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{k - 2} = \frac{\sum_{i=1}^k n(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{k - 2}$$

◆ Test de Fischer-Snedecor

Ce test permet de comparer les deux variances s^2_{def} et s^2_{exp} en calculant la statistique f observée :

$$f_{\text{obs}} = \frac{s^2_{\text{def}}}{s^2_{\text{exp}}}$$

Hypothèse nulle H_0 à tester : $s^2_{\text{def}} \leq s^2_{\text{exp}}$

Ceci signifie que la dispersion des moyennes autour de la droite de régression est plus faible que la dispersion expérimentale des valeurs mesurées autour de leur moyenne à chaque niveau ; autrement dit, le modèle linéaire est bien adapté dans le domaine étudié.

Interprétation

La statistique f_{obs} obtenue est comparée à la valeur critique (f_{critique}) donnée dans la table de Fisher-Snedecor au niveau de confiance $(1 - \alpha)$ (généralement 95 %), pour k niveau et pour n répétitions :

$$f((1 - \alpha) ; (k - 2) ; (k(n - 1)))$$

- Si $f_{\text{obs}} \leq f_{\text{critique}}$: hypothèse acceptée ; linéarité vérifiée avec un niveau de confiance de 95 %.
 - Si $f_{\text{obs}} > f_{\text{critique}}$: hypothèse rejetée ; linéarité non vérifiée avec un niveau de confiance de 95 %.
- Il faut alors :
- soit revoir les limites de la zone de linéarité ;
 - soit introduire une composante “non linéaire”.

Document 6 : Fidélité de mesure

1/ DÉFINITION :

[HTTPS://WWW.YOUTUBE.COM/WATCH?V=AJRLUGTTNFW](https://www.youtube.com/watch?v=AJRLUGTTNFW)

2/ DIFFÉRENTES CONDITIONS D'ÉTUDE DE LA FIDÉLITÉ

☛ On distingue la **fidélité** selon un ensemble de **conditions de répétabilité** ou selon un ensemble de **conditions de reproductibilité** ou selon un ensemble de **conditions de fidélité intermédiaire**

2.1. RÉPÉTABILITÉ DE MESURE

1/ Définir les conditions de répétabilité de mesure :

2/ Que permet d'évaluer la répétabilité ?

2.2. REPRODUCTIBILITÉ DE MESURE

1/ Définir les conditions de reproductibilité de mesure :

2/ Que permet d'évaluer la reproductibilité ?

2.3. FIDÉLITÉ INTERMÉDIAIRE DE MESURE

1/ Définir les conditions de fidélité intermédiaire :

2/ Que permet d'évaluer la fidélité intermédiaire ?

3/ QUANTIFICATION DU DÉFAUT DE FIDÉLITÉ DANS LE CAS D'UNE APPROCHE INTRA-LABORATOIRE

- ☛ L'approche INTRA-laboratoire permet l'étude de la fidélité d'un système de mesure ou d'une procédure de mesure propre au laboratoire.

3.1. RÉPÉTABILITÉ DANS DES CONDITIONS INTRA-LABORATOIRE

- ☛ On peut étudier la répétabilité dans des conditions INTRA-laboratoire.

Le défaut de répétabilité dans ces conditions est quantifié par une “variance expérimentale” et un “écart-type expérimental”.

Variance expérimentale

$$V(y) = s^2(y) = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}$$

La variance est le carré de l'écart-type

n est le nombre de mesurages effectués

y_i est la valeur mesurée de rang i

la moyenne des n valeurs mesurées est :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$$

Écart-type expérimental

$$s(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}$$

Lorsque l'écart-type d'une population infinie (grand nombre de valeurs mesurées possibles, tendant vers l'infini) est estimé à partir d'un échantillon de n mesures (faible nombre de valeurs mesurées), il est noté “ s ” ou “ σ_{n-1} ”.

C'est cet écart-type “ s ” qui est utilisé pour les études dans les laboratoires et qui est appelé “écart-type expérimental” ou “écart-type échantillon”.



Ne pas confondre : “écart-type expérimental s ou σ_{n-1} ” et “écart-type σ_n ”.

L'écart-type expérimental est noté s et ne doit pas être noté s_r .

Remarque : Les calculs de moyenne et d'écart-type peuvent être faits en utilisant les fonctions statistiques d'une calculatrice ou d'un tableur.

- Sur une calculatrice, pour calculer un écart-type expérimental, il faut utiliser la fonction “ s ” ou “ σ_{n-1} ” et non pas la fonction “ σ_n ”.
- Dans le tableur Excel®, pour calculer l'écart-type “ s ”, il faut utiliser : la fonction ECARTYPE ou ECARTYPE.STANDARD et non pas la fonction ECARTYPEP ou ECARTYPE.PEARSON, qui donne l'écart-type “ σ_n ”.

Coefficient de variation expérimental

$$CV = \frac{s(y)}{\bar{y}}$$

Parfois appelé écart-type relatif à la moyenne.

Fréquemment exprimé en pourcentage.

Exemple

Un laboratoire réalise le dosage du glucose par la méthode enzymatique à l'hexokinase sur un échantillon de plasma sanguin, en conditions de répétabilité.

Les valeurs mesurées obtenues sont les suivantes :

$C_{(\text{glc, plasma})}$ (mmol/L)	5,02	4,98	5,04	5,08	4,99	5,11	5,07	5	5,05	5,01
--	------	------	------	------	------	------	------	---	------	------

Q. Le défaut de répétabilité de cette procédure de mesure appliquée dans ce laboratoire est quantifié par l'écart-type expérimental, que vous calculerez :

Cet écart-type expérimental, déterminé par étude INTRA-laboratoire, pourra être comparé à l'écart-type de répétabilité établi par une étude INTER-laboratoires, pour la même procédure de mesure et pour le niveau considéré.

3.2. FIDÉLITÉ INTERMÉDIAIRE DE MESURE

☛ Le défaut de fidélité intermédiaire est **quantifié** par une grandeur appelée “écart-type de fidélité intermédiaire s_I ”, qui est évaluée par une étude INTRA-laboratoire, selon un mode de calcul particulier.

Pour l'étude de la fidélité intermédiaire,

- **Si une seule condition a varié**, la formule de calcul est la même que celle de l'écart-type expérimental.

Dans ce cas, l'écart-type est noté $s_{I(\text{condition})}$.

Exemples : $s_{I(\text{opérateur})}$ si c'est l'opérateur qui a changé ;

$s_{I(\text{appareil})}$ si c'est l'appareil de mesure qui est différent.

- **Si plusieurs conditions ont varié**, la formule de calcul est plus complexe que celle qui est utilisée lorsqu'une seule condition varie : elle fait intervenir une somme de variances.

Dans ce cas, l'écart-type est noté $s_{I(\text{condition1; condition2; ...; conditioni})}$.

Exemple : $s_{I(\text{opérateur; appareil})}$ si l'opérateur a changé et si l'appareil de mesure est différent.

4/ QUANTIFICATION DU DÉFAUT DE FIDÉLITÉ DANS LE CAS D'UNE APPROCHE INTER-LABORATOIRES COLLABORATIVE

☛ Les études INTER-laboratoires permettent l'étude de la fidélité d'une **méthode de mesure**, mais non d'un appareil ou d'un système de mesure ; elles permettent de déterminer l'écart-type de répétabilité et l'écart-type de reproductibilité propres à la méthode étudiée.

4.1. MÉTHODOLOGIE D'UNE ÉTUDE INTER-LABORATOIRES COLLABORATIVE

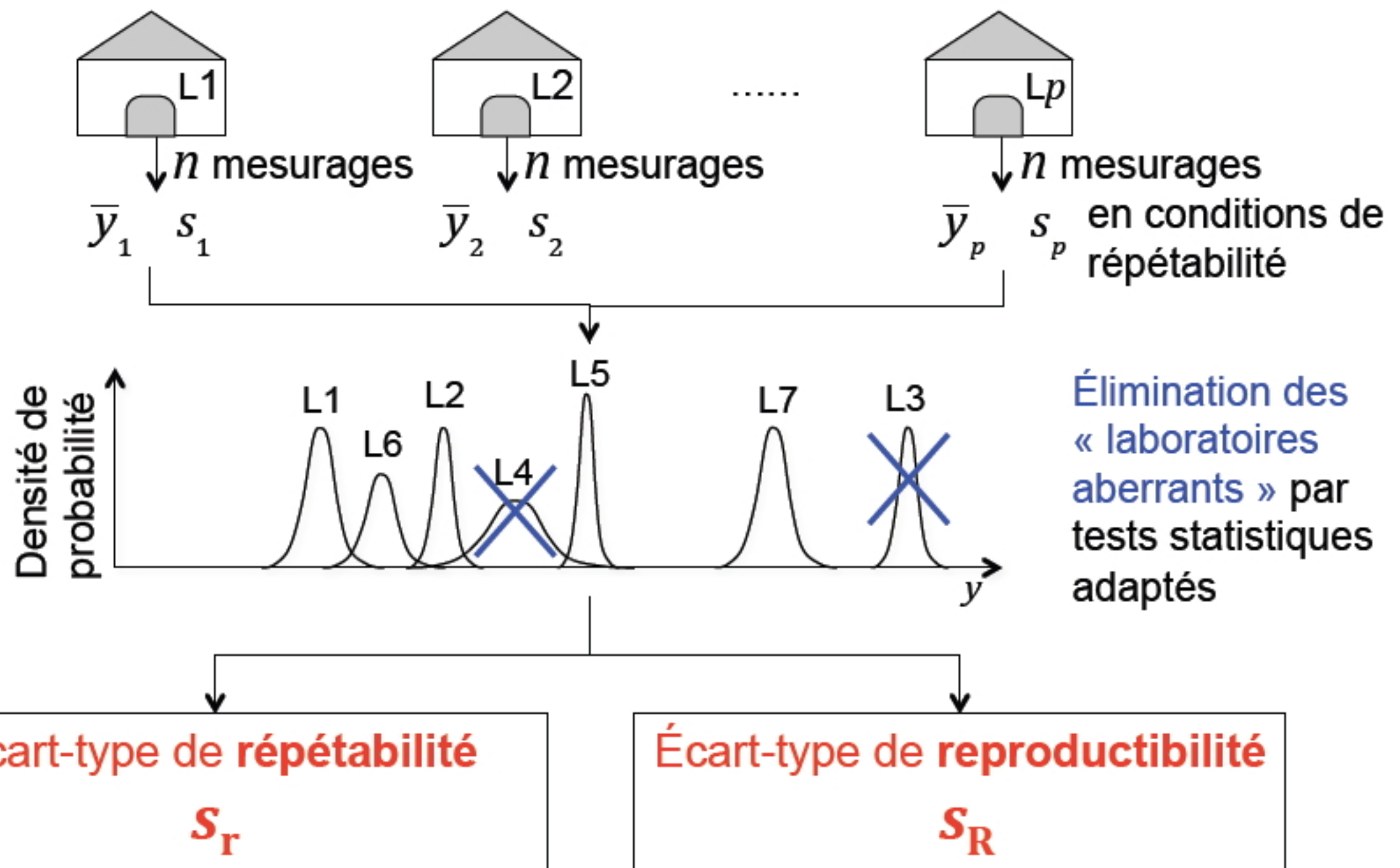
- ☛ Une étude INTER-laboratoires dite “collaborative”, menée selon la norme NF ISO 5725 doit respecter les modalités suivantes :
- plusieurs laboratoires différents (p laboratoires) ;
 - appareils et systèmes de mesure obligatoirement différents et ayant été vérifiés ;
 - même nombre (n) d'essais en **répétabilité** effectués par chaque laboratoire ;
 - **même procédure de mesure** ;
 - mesurage du **même objet** ou d'**objets similaires** (correspondant à un niveau donné). Cet objet est un matériau de référence, préparé par l'organisme centralisateur de l'étude. En général, une étude collaborative étudie à la fois la fidélité et la justesse, entre autres caractéristiques ; pour l'étude de la justesse, il est nécessaire d'utiliser un matériau de référence avec valeur assignée.

☛ La même étude est réalisée simultanément à différents niveaux.

Cette étude collaborative a pour but principal d'étudier toutes les performances de la procédure de mesure testée et éventuellement d'aboutir à sa validation.

Dans ce paragraphe, il n'est présenté que ce qui concerne l'étude de fidélité.

Présentation générale de la démarche pour un niveau donné



1/ Pourquoi le labo 4 est-il rejeté ?

2/ Pourquoi le labo 3 est-il rejeté ?

1^{ère} étape

- ☛ Chaque laboratoire i effectue n mesurages ; les valeurs mesurées dans chaque laboratoire i participant à l'étude, doivent suivre une loi normale.
La moyenne $\bar{y}_i$ et l'écart-type expérimental s_i sont calculés dans chaque laboratoire i .

2^{ème} étape

- ☛ Les valeurs obtenues dans chaque laboratoire sont analysées par l'organisme centralisateur. Les laboratoires présentant des valeurs aberrantes sont rejetés à l'aide des tests statistiques de Cochran et de Grubbs.

Test de Cochran

- ☛ Le test C de Cochran doit toujours être réalisé en premier. Il **analyse les écarts-type expérimentaux** et permet d'éliminer les laboratoires présentant une **dispersion trop importante** (défaut de fidélité).
- Pour cela, à partir des écarts-type expérimentaux s_i obtenus par chacun des différents laboratoires p , la statistique C de Cochran est calculée de la façon suivante :

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2}$$

où $s_{\max}$ est l'écart-type expérimental le plus grand obtenu

- La valeur C de Cochran est ensuite comparée aux valeurs critiques à 1 et à 5 % correspondant au nombre de laboratoires p et au nombre d'essais n réalisés par chaque laboratoire. Ces pourcentages correspondent au risque 1 ou 5 % de rejeter un laboratoire à tort, en cas de dépassement de la valeur critique correspondante.

Conclusion

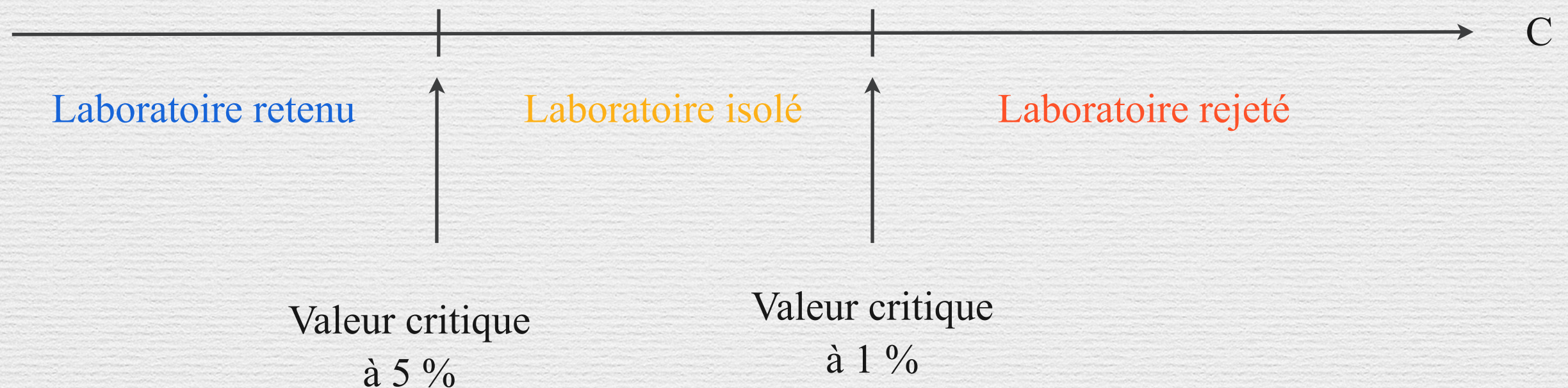
$C < \text{valeur critique à } 5 \%$:

Aucun laboratoire n'est rejeté.

$C > \text{valeur critique à } 1 \%$:

Le laboratoire ayant la dispersion la plus grande est rejeté et un nouveau calcul de C est effectué avec les $p - 1$ laboratoires restants.

$\text{Valeur critique à } 5 \% < C < \text{Valeur critique à } 1 \%$: Cas douteux à gérer, le laboratoire est isolé.



Test de Grubbs

- ☛ Le test G de Grubbs **analyse les moyennes** et permet d'**éliminer les laboratoires** présentant une **moyenne trop éloignée de la valeur de référence** qui est, dans ce cas, la moyenne des moyennes de tous les laboratoires.

Pour cela, il faut étudier les moyennes $\bar{y}_i$ des différents laboratoires p :

- Recherche de la moyenne la plus grande et la plus petite $\bar{y}_{\max}$ et $\bar{y}_{\min}$
- Calcul des paramètres statistiques de la série des moyennes :

Moyenne des moyennes
$$\bar{\bar{y}} = \frac{\sum_{i=1}^p \bar{y}_i}{p}$$

Écart-type des moyennes
$$s(\bar{y}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2}{p - 1}}$$

- Calcul des valeurs $G_{\max}$ et $G_{\min}$ de Grubbs :

$$G_{\max} = \frac{\bar{y}_{\max} - \bar{\bar{y}}}{s(\bar{y})} \quad \text{et} \quad G_{\min} = \frac{|\bar{y}_{\min} - \bar{\bar{y}}|}{s(\bar{y})}$$

Cela revient à exprimer les écarts les plus grands entre la moyenne d'un laboratoire et la valeur de référence en multiples de l'écart-type des moyennes.

- Comparaison des valeurs $G_{\max}$ et $G_{\min}$ aux valeurs critiques à 1 et à 5 % correspondant au nombre de laboratoires p . Ces pourcentages correspondent au risque 1 ou 5 % de rejeter un laboratoire à tort, en cas de dépassement de la valeur critique correspondante.

Conclusion

$G_{\max}$ ou $G_{\min} < \text{valeur critique à 5 \%}$:

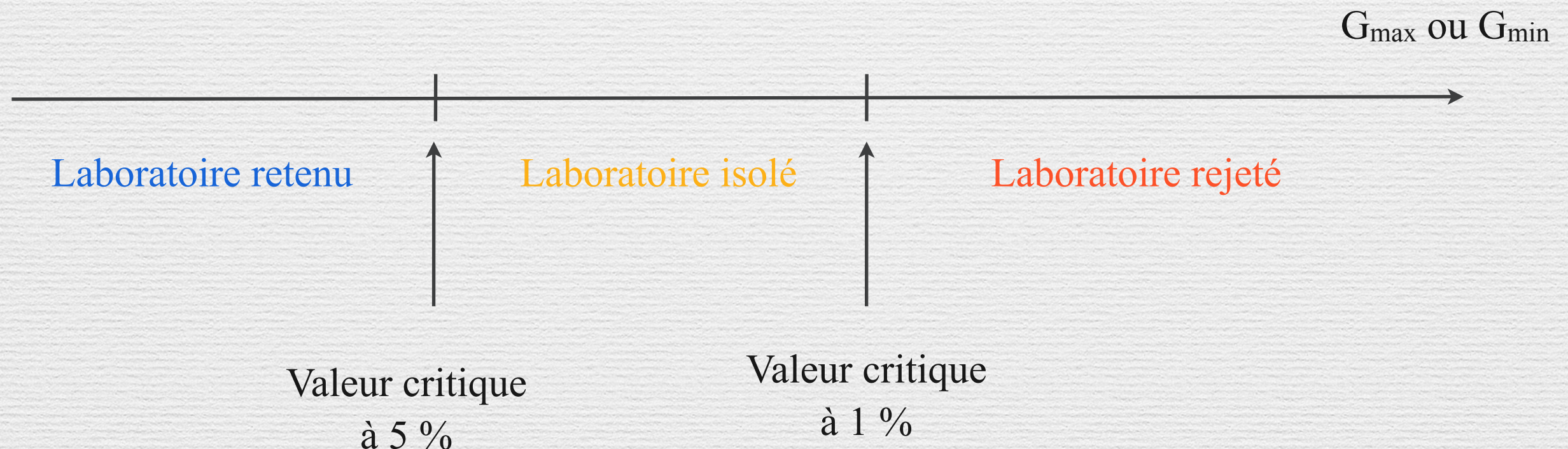
$G_{\max}$ ou $G_{\min} > \text{valeur critique à 1 \%}$:

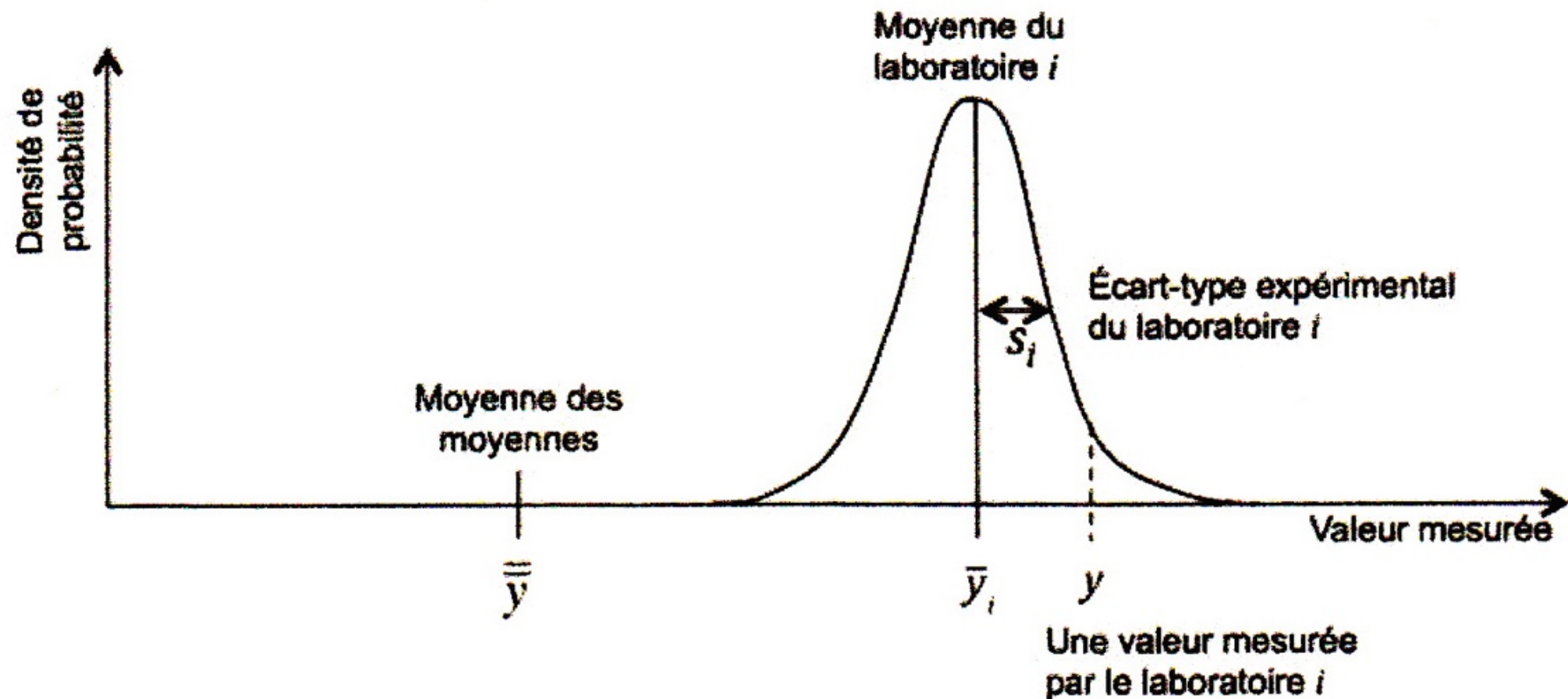
Aucun laboratoire n'est rejeté.

Rejet du laboratoire ayant la moyenne la plus éloignée et nouveau calcul de $G_{\max}$ et $G_{\min}$ avec les $p - 1$ laboratoires restants.

Valeur critique à 5 \% < $G_{\max}$ ou $G_{\min}$ < Valeur critique à 1 \% :

Cas douteux à gérer, le laboratoire est isolé.





y	Une valeur mesurée par le laboratoire i
$\bar{y}_i$	Moyenne des valeurs mesurées par le laboratoire i
$\bar{\bar{y}}$	Moyenne des moyennes des laboratoires participant à l'étude
s_i	Écart-type expérimental du laboratoire i obtenu dans des conditions de répétabilité

3^{ème} étape

- Pour la procédure de mesure utilisée et pour le niveau considéré, l'écart-type de répétabilité et l'écart-type de reproductibilité sont calculés à partir des valeurs des k laboratoires retenus. Ceci est décrit dans les paragraphes suivants.

4.2. RÉPÉTABILITÉ ÉTUDIÉE PAR UNE APPROCHE INTER-LABORATOIRES

☛ Les études INTER-laboratoires permettent de **quantifier le défaut de répétabilité** d'une procédure de mesure donnée, pour un niveau donné, en tenant compte de la **variabilité entre les laboratoires**.

Pour une même procédure de mesure, la fidélité dans chaque laboratoire, étudiée en conditions de répétabilité, est légèrement différente d'un laboratoire à l'autre : les écarts-type expérimentaux s_i des laboratoires retenus sont légèrement différents mais néanmoins cohérents.

Deux nouvelles grandeurs sont calculées : la **variance de répétabilité** s_r^2 et l'**écart-type de répétabilité** s_r . Le défaut de répétabilité peut aussi être quantifié par le coefficient de variation de répétabilité CV_r obtenu à chaque niveau étudié.

☛ La **variance de répétabilité** s_r^2 est la **moyenne des variances expérimentales** obtenues en conditions de répétabilité dans chacun des k laboratoires retenus, parmi les p laboratoires ayant participé à l'étude, après élimination des laboratoires "aberrants"

À un niveau donné pour les k laboratoires retenus

Variance de répétabilité

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^k s_i^2}{k}$$

Écart-type de répétabilité

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k s_i^2}{k}}$$

Coefficient de variation de répétabilité

$$CV_r = \frac{s_r}{\bar{y}}$$

Intérêt

- ☛ L'écart-type de **répétabilité** s_r pourra alors être utilisé comme référence par tout laboratoire utilisant cette procédure de mesure sur le même objet ou des objets similaires au niveau considéré.

4.3. REPRODUCTIBILITÉ

- ☛ Seules les études INTER-laboratoires permettent de **quantifier le défaut de reproductibilité** d'une procédure de mesure au moyen d'une grandeur appelée "**écart-type de reproductibilité** s_R ".

Cette grandeur est évaluée selon un mode de calcul particulier utilisant la variance de répétabilité s_r^2 et la variance INTER-laboratoires s_L^2 .

À un niveau donné pour les k laboratoires retenus

La **variance INTER-laboratoires** s_L^2 correspond à la variance de la composante laboratoire du biais $u^2(B)$; elle se calcule à partir de la variance des moyennes obtenues par chacun des k laboratoires retenus et d'une composante faisant intervenir la variance de répétabilité.

$$s_L^2 = u^2(B) = \frac{\sum_{i=1}^k (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2}{k - 1} - \frac{s_r^2}{n}$$

La **variance de reproductibilité** s_R^2 est égale à la somme de la variance inter-laboratoires et de la variance de répétabilité.

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2$$

Écart-type de reproductibilité

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2}{k - 1} + \frac{(n - 1) \cdot s_r^2}{n}}$$

Coefficient de variation de reproductibilité

$$CV_R = \frac{s_R}{\bar{\bar{y}}}$$

Remarque : D'après la définition de la variance de reproductibilité, l'écart-type de reproductibilité est supérieur à l'écart-type de répétabilité.

Les valeurs de l'écart-type s_r peuvent être différentes selon le niveau du mesurande.

Il en est de même pour les valeurs de l'écart-type s_R .



En conséquence : **toute valeur d'écart-type doit être associée au niveau du mesurande pour lequel il a été déterminé.**

Document 7 : Justesse de mesure

1/ DÉFINITION :

[HTTPS://WWW.YOUTUBE.COM/WATCH?V=L5YN5cMf2Yo](https://www.youtube.com/watch?v=L5YN5cMf2Yo)

1/ Définir la notion de justesse. Quelle grandeur permet de quantifier la justesse ?

2/ Qu'appelle-t-on valeur de référence (cible) ?

3/ On peut aussi définir la justesse par l'intervalle de confiance IC. Donner sa relation en fonction du biais. Comment peut-on affiner cet intervalle ?

2/ QUANTIFICATION DU DÉFAUT DE JUSTESSE : BIAIS

2.1. DÉFINITION

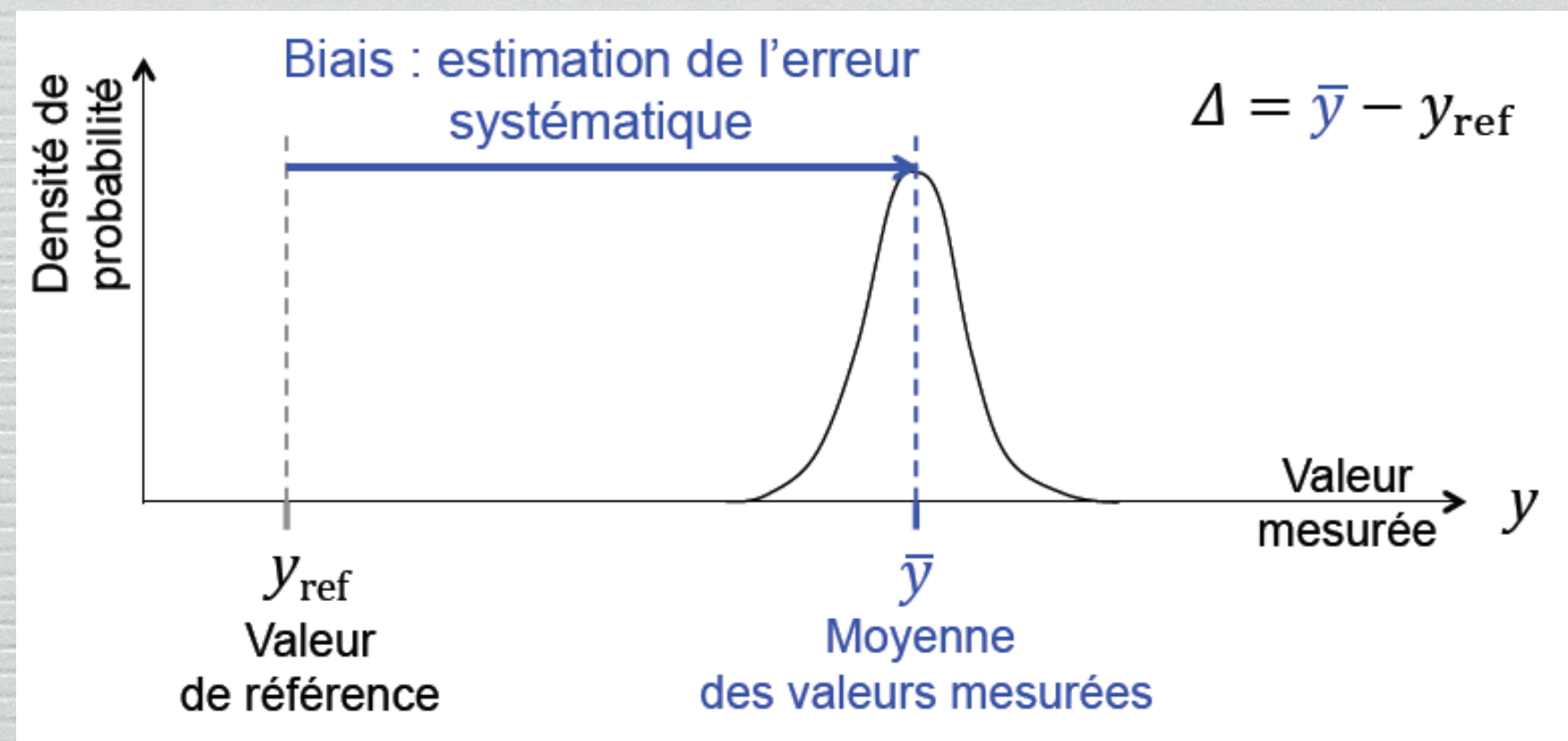
☛ **Biais de mesure** ou biais ou erreur de justesse (VIM 2.18) : estimation d'une **erreur systématique**.

☛ La justesse est une **qualité** du mesurage.

Le biais est la **quantification** du défaut de justesse.

☛ Le biais est la différence entre la moyenne d'un nombre fini de valeurs mesurées et une valeur de référence.

$$\text{biais} = \Delta$$



☛ Le biais est une grandeur algébrique.

Il faut toujours indiquer son signe “+” ou “-” devant la valeur numérique.

Q/ dans le cas du schéma précédent, quel est le signe du biais ?

☛ Il est possible d’exprimer le biais relatif (ou erreur de justesse relative) par la relation suivante :

$$\text{biais relatif} = \frac{\bar{y} - y_{\text{ref}}}{y_{\text{ref}}}$$

☛ Le biais relatif est souvent donné en pourcentage.

La valeur de référence est une valeur vraie ou une valeur conventionnelle d’un étalon.

2.2. BIAIS D’UN APPAREIL DE MESURE

☛ Tout appareil de mesure doit être préalablement étalonné afin que sa justesse soit la meilleure possible. Si l’appareil présente un biais, une correction peut être proposée.

Exemple

- ☛ Pour vérifier la justesse d'une balance, une masse étalon de valeur nominale 100 g et de valeur conventionnelle 100,000 2 g est placée 6 fois de suite sur le plateau. Les valeurs mesurées sont les suivantes :

$m_{\text{mesurée}} \text{ (g)}$	100,0005	100,0007	99,9997	100,0008	100,0003	99,9999
----------------------------------	----------	----------	---------	----------	----------	---------

1/ Calculer la moyenne des valeurs mesurées :

2/ Calculer le biais de la balance :

2.3. BIAIS D'UNE MÉTHODE DE MESURE ET BIAIS DU LABORATOIRE

☛ Toute méthode de mesure doit présenter une justesse la meilleure possible. Il faut distinguer :

- le biais “total” du laboratoire utilisant cette méthode, c.a.d le biais de mesure ;
- le biais de la méthode de mesure elle-même.

Dans le cas d'un laboratoire donné, utilisant cette méthode de mesure, on ne peut calculer que le biais “total” appelé “**biais du laboratoire**” :

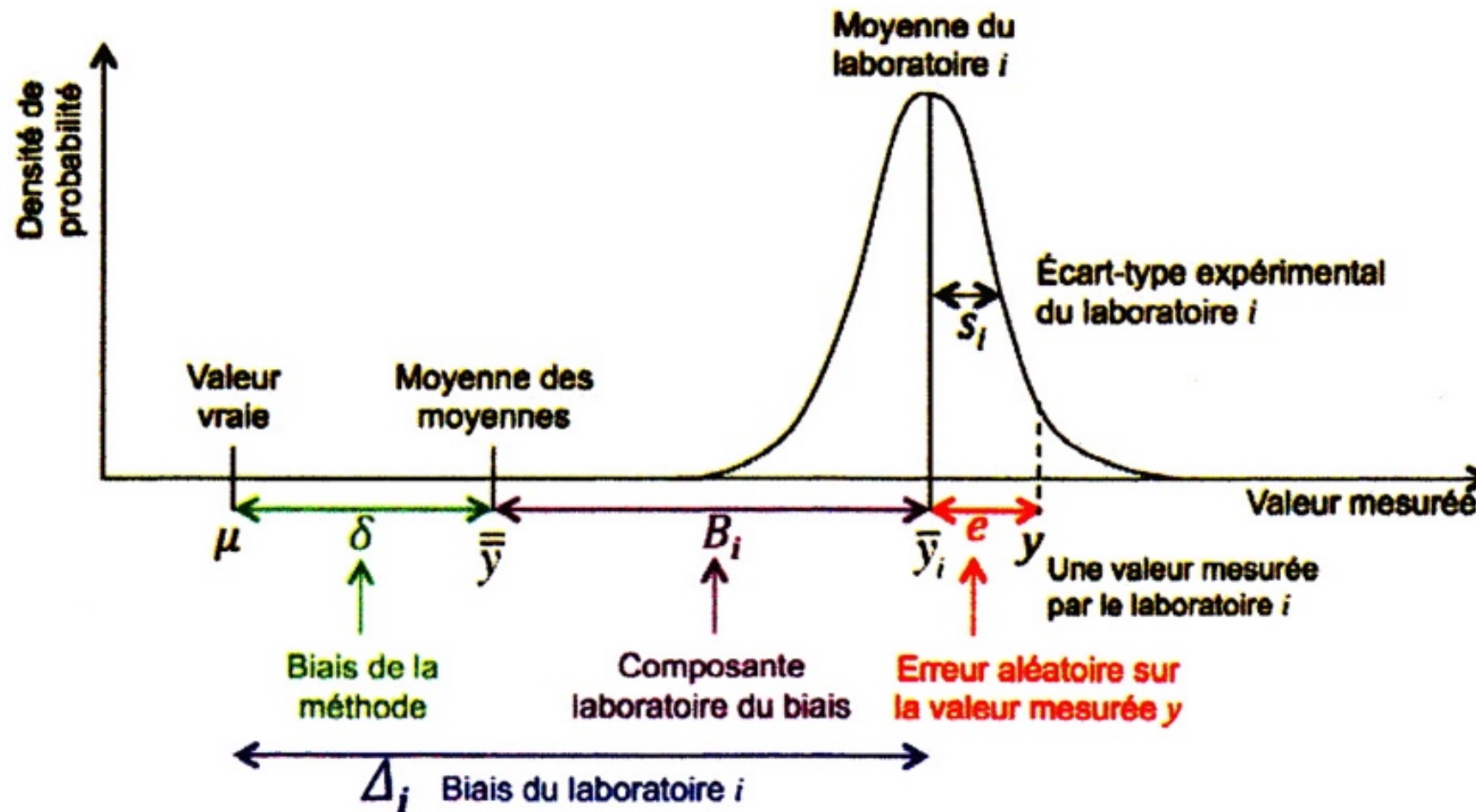
$$\Delta = \bar{y} - y_{\text{référence}}$$

Dans le cadre d'une étude INTER-laboratoires, la moyenne des moyennes obtenues par les différents laboratoires peut également être comparée à cette même valeur de référence, on peut ainsi calculer le “**biais de la méthode**” ou “**biais intrinsèque de la méthode**” :

$$\delta = \bar{y} - y_{\text{référence}}$$

La différence entre le biais du laboratoire et le biais de la méthode de mesure est appelée “**composante laboratoire du biais**”.

Représentation du biais de la méthode de mesure et du biais d'un laboratoire



y	Une valeur mesurée par le laboratoire i	δ	Biais de la méthode de mesure
$\bar{y}_i$	Moyenne des valeurs mesurées par le laboratoire i	B_i	Composante laboratoire du biais du laboratoire i
$\bar{y}$	Moyenne des moyennes des laboratoires participant à l'étude INTER-laboratoires et retenus	Δ_i	Biais du laboratoire i
μ (ou y_{ref})	Valeur vraie (ou valeur conventionnelle du matériau de référence)	$e(y)$	Erreur aléatoire sur une mesure y
		s_i	Écart-type expérimental du laboratoire i obtenu dans des conditions de répétabilité

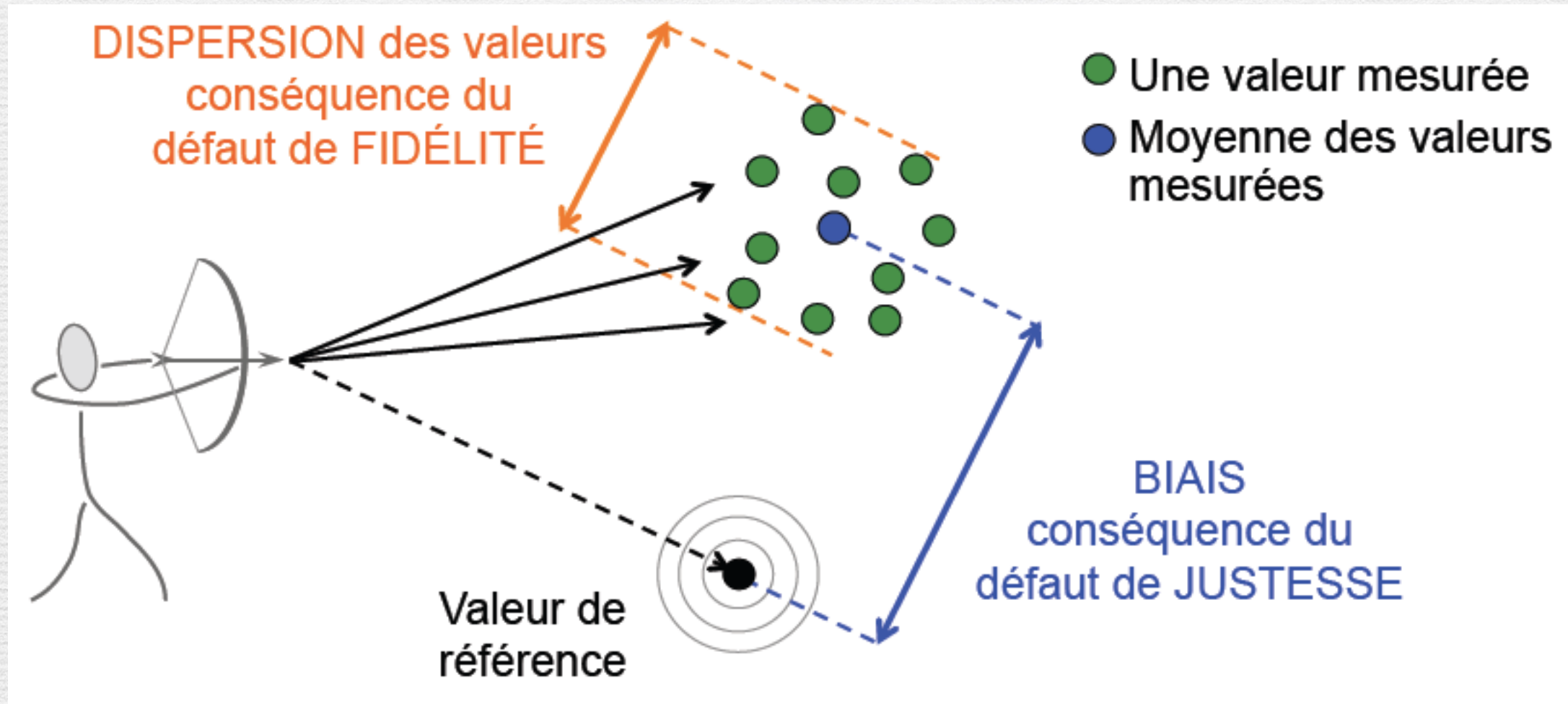
Pour la méthode de mesure utilisée, le biais du laboratoire i (Δ_i) a donc deux composantes :

- le biais de la méthode (δ)
- la composante laboratoire du biais (B_i)

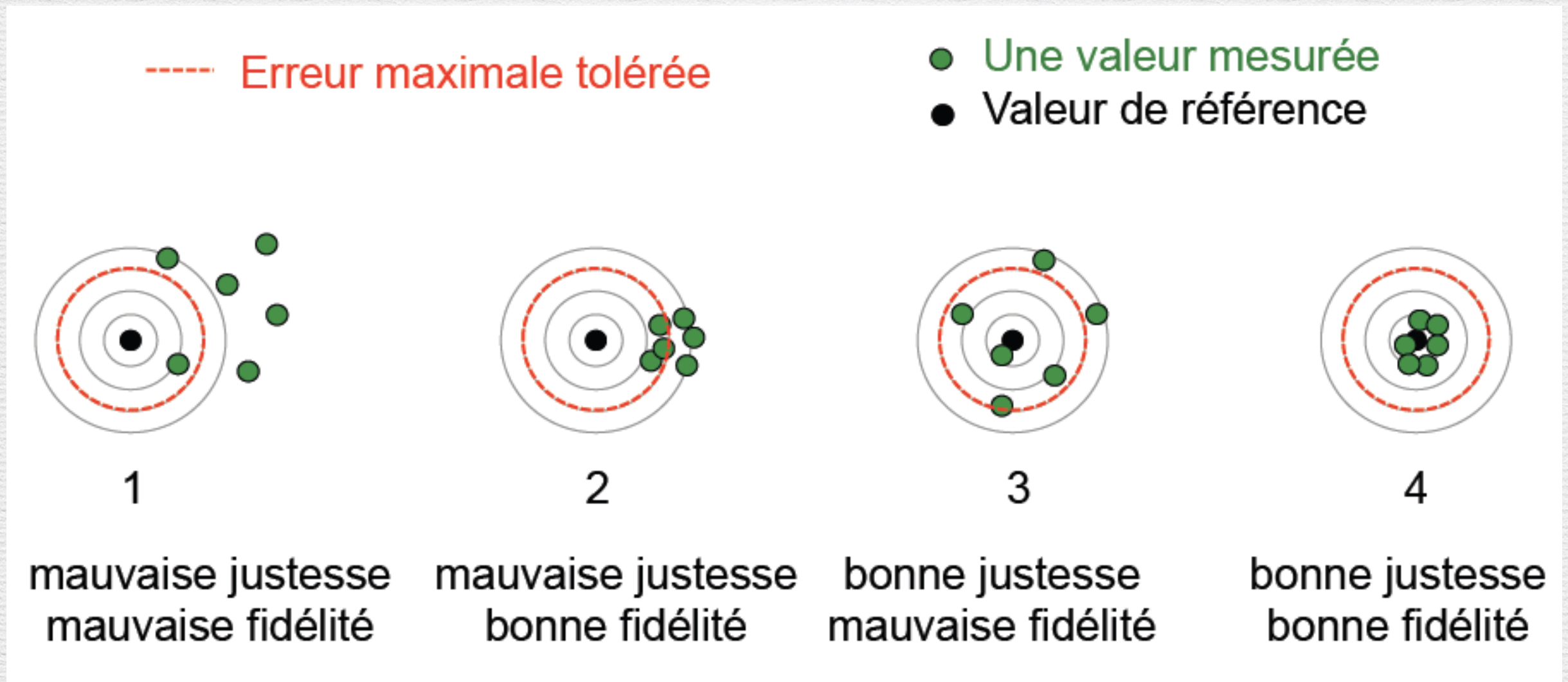
$$\Delta_i = \delta + B_i$$

Représentation schématique de la différence entre les deux concepts de fidélité et de justesse de mesure

1^{ère} représentation



2^{ème} représentation



☛ Pour résumer, on rappelle que la **justesse** et la **fidélité** sont des qualités évaluées à la suite de **mesurages répétés** du même matériau selon la même procédure de mesure.

En revanche, si on s'intéresse à la valeur d'un **mesurage unique**, la qualité souhaitée est une bonne "**exactitude de la mesure**".

Document 8 : Exactitude de mesure

1/ DÉFINITION

☛ **Exactitude de mesure** ou exactitude (VIM 2.13) : **étroitesse de l'accord** entre **UNE valeur mesurée** et une **valeur vraie d'un mesurande**.

NOTE : L'exactitude de mesure n'est pas une grandeur et ne s'exprime pas numériquement. Un mesurage est quelquefois dit plus exact s'il fournit une plus petite erreur de mesure.

2/ QUANTIFICATION DU DÉFAUT D'EXACTITUDE D'UNE MESURE : ERREUR DE MESURE

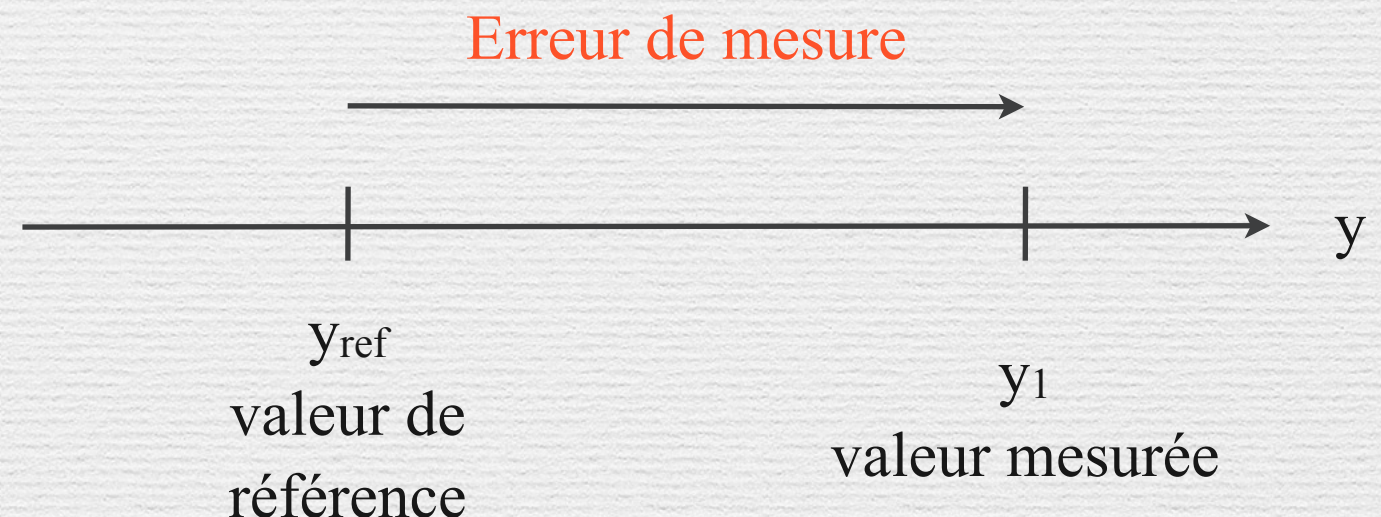
La quantification du défaut d'exactitude correspond à l'erreur de mesure.

☛ **Erreur de mesure** ou exactitude (VIM 2.16) : différence entre la **valeur mesurée d'une grandeur** et une **valeur de référence**.

☛ L'erreur de mesure s'applique à **une** mesure donnée.

erreur de mesure sur $y_1 = y_1 - y_{\text{ref}}$

La valeur de référence est généralement une valeur conventionnelle.



☛ L'erreur de mesure est une valeur algébrique.

Il faut toujours indiquer son signe, “+” ou “-”, devant la valeur numérique.

Si l'erreur de mesure sur y_1 est faible, on dit que l'exactitude de la mesure y_1 est bonne.

3/ CONDITIONS DE L'EXACTITUDE D'UNE MESURE

☛ Si l'on regarde la seconde représentation schématique des concepts de fidélité et de justesse présentée diapo 75, on peut constater que lorsqu'un seul mesurage est réalisé, pour que la valeur mesurée soit proche de la valeur attendue et cela, **de façon non aléatoire**, il faut que la méthode de mesure (ou l'appareil ou le système de mesure) soit à la fois juste et fidèle.

Si les instruments de mesure et/ou la procédure de mesure ont à la fois
une **bonne justesse** et une **bonne fidélité**.

alors, il y a une forte probabilité pour que toutes les mesures aient une **bonne exactitude** :
l'exactitude de mesure est bonne.

Document 9 :

Robustesse

1/ DÉFINITION

☛ **Robustesse** : aptitude d'une méthode de mesure à produire de faibles variations du résultat lorsqu'elle est soumise à des modifications contrôlées des conditions expérimentales, susceptibles de se produire lors de la mise en oeuvre de la procédure de mesure.

2/ PRINCIPE DE L'ÉVALUATION DE LA ROBUSTESSE

La **robustesse** d'une procédure d'analyse est testée, lors de la phase de développement, en introduisant des modifications faibles mais délibérées des conditions de mise en oeuvre et en observant les effets sur la fidélité et la justesse de cette procédure.

Conditions pouvant être modifiées

- Opérateur, appareillage, réactif (changement de fournisseur, de concentration, de pH...), technique d'homogénéisation, temps imparti à l'achèvement du processus ;
 - température, lumière, pression atmosphérique, humidité ;
- pré-traitement des échantillons (conditions de prélèvement, d'extraction, de conservation, ...) ;
 - ...

Certaines de ces conditions correspondent aussi à des conditions de fidélité intermédiaire, mais sont étudiées ici de façon plus large et plus systématique.

Exemple

Dans le cas d'une procédure de mesure, le pH d'un réactif est fixé à 7,5 ; on veut savoir si une légère modification du pH (par exemple 7,4 ou 7,6) entraîne une modification significative de la valeur mesurée. Si tel est le cas, la méthode de mesure n'est pas robuste et il est impératif de contrôler strictement le pH.

3/ DÉMARCHE DES TESTS DE ROBUSTESSE

Un plan d'expériences est établi en prenant en compte, séparément, les différents facteurs de variation possibles. Éventuellement, si certains facteurs sont supposés avoir une influence négligeable, il est possible de faire l'étude en les faisant varier simultanément.

Les facteurs de variation doivent être modifiés dans l'intervalle des valeurs extrêmes susceptibles d'être rencontrées en laboratoire.

Les valeurs mesurées sont traitées par étude statistique et l'interprétation est faite par analyse de variances.

Pour chaque facteur étudié, la variance liée à la modification de ce facteur est comparée à la variance de répétabilité de la procédure de mesure dans les conditions de base.

4/ OBJECTIF DES TESTS DE ROBUSTESSE

◆ Détection des facteurs influents

Si aucun des facteurs étudiés n'est déclaré "influent", la méthode est dite "robuste".

Si un ou plusieurs facteurs sont déclarés "influent", il y a plusieurs décisions possibles :

- la méthode est déclarée "non robuste" ; il faut la revoir ;
- la méthode pourra être appliquée à condition que ce facteur puisse être bloqué à un niveau donné ; il faut alors indiquer clairement le niveau exigé et ses limites dans la procédure de mesure, permettant ainsi que la procédure soit insensible à ce facteur ;
- dans les autres cas, il faut tenir compte de l'effet de ce facteur dans l'évaluation de l'incertitude.

◆ Optimisation des méthodes de mesure

Les tests de robustesse permettent de déterminer les valeurs à appliquer à ces facteurs afin d'obtenir la meilleure robustesse possible.

◆ Transfert de méthodes

Les tests de robustesse sont très importants :

- en vue du transfert des méthodes d'un laboratoire à un autre ;
- comme préalable aux études collaboratives.