

Métrologie

La métrologie , c'est la science de la mesure.

Ensemble des techniques qui permettent d'évaluer des grandeurs, des performances.

Mesure: résultat d'un mesurage. C'est donner une valeur numérique, chiffrée à une grandeur.

1. Généralités

● **Obligations**

Il est obligatoire pour un laboratoire de maîtriser ses moyens de mesure (BPL, Normes ISO 17025). La maîtrise des moyens de mesure est une compétence prévue dans la démarche de la qualité de la norme ISO17025 «et des BPL.

Équipement et matériel:

Il doit être évalué à son arrivée = étalonnage et vérification des paramètres qualités. Le laboratoire doit mettre en place un programme annuel de vérification, des fiches d'appareil = procédure, instruction d'utilisation. Il doit y avoir une gestion des appareils défectueux.

Méthodes d'analyses:

Les méthodes utilisées doivent être publiées aux normes nationales ou internationales. Les méthodes peuvent être spécifiées par le client, développées par le laboratoire.

Pour valider une méthode, il faut la comparer à une méthode publiée ou normalisée et faire appel à une organisation accréditée.

Echantillonnage, Cahier de laboratoire, Fiches d'enregistrement, Rapport et résultats, Echantillothèque...

● **Objectifs de la méthodologie**

Il s'agit de la maîtrise des méthodes et des instruments pour avoir des résultats fiables dont l'incertitude est maîtrisée. Pour cela, la méthodologie définit des règles pour l'étalonnage, elle définit des paramètres pour les choix et les validations des méthodes et elle utilise des outils statistiques pour valider les méthodes et déterminer l'incertitude.

Ainsi l'objectif principal est la validation des méthodes.

● **Suivi des résultats en cours d'analyse**

On introduit des contrôles en cours d'analyses a des Δt définies par les méthodes statistiques des métrologues.

MSP = Maîtrise Statistique des Procédés = c'est une technique mise au point par l'industrie, elle a été transposée aux laboratoires.

Les techniques ne sont jamais figées au sein d'un système qualité.

● **Étalonnage, vérification**

La vérification méthodologique consiste à apporter la preuve par des mesures réalisées lors d'un étalonnage que les exigences spécifiées par un appareil sont satisfaisantes.

L'étalonnage = opération qui consiste à comparer les valeurs indiquées par l'appareil à étalonner avec les valeurs de références correspondant.

Vérification = décision de conformité / non-conformité; décision d'ajustage, de réparation, de déclassement ou réforme de l'appareil.

L'ajustage = ramener l'appareil à des tolérances d'exactitudes de mesures plus étroites.

● **L'incertitude des mesures**

Lorsque l'on étalonne un instrument de mesure, que l'on valide un résultat, on doit connaître l'incertitude des résultats.

$$X_i = T + E_i$$

X : mesure; E : erreur

Ces erreurs sont aléatoires. On dit que X_i et E_i sont des variables aléatoires continues.

- **Notion d'échantillonnage et répétition**

Les échantillons peuvent être de différents types: brut = prélèvements; issus d'un « plan d'échantillonnage » pour un lot conséquent ou plus ou moins hétérogène; échantillon de travail = sur lequel on réalise l'analyse.

Comme une mesure est entachée d'erreurs, on fait des moyenne grâce à des répétitions.

--> n analyses sur le même échantillon

--> n échantillons et sur chacun une analyse

=> Statistiques

2. Traitements statistiques des mesures

- **Présentation des Résultats**

Ils peuvent être présentés sous forme d'histogrammes quand on a assez de mesures.

- **Loi normale: Laplace Gauss**

Dispersion des mesures d'une variable continue. Elle est définie lorsque l'on connaît la moyenne et l'écart-type.

Propriété importante de la loi Normale:

On parle de « chance » ou de « risque d'erreurs ».

Médiane: Cette notion est souvent utilisé en métrologie, quand la dispersion est importante la médiane est un indicateur plus fiable que la moyenne.

- **Intervalles de confiance : Loi de student**

Soit T un résultat obtenu avec n mesures. 95% de confiances.

$$T \pm t_{1-\alpha/2} \times \vartheta \times \sigma/\sqrt{n}$$

Exemple: 20%; n = 7 mesures; moyenne = 19,3%; $\sigma = 0,6\%$

$$T_{\text{test}} = (20 - 19,3) / (0,6 / \sqrt{7}) = 3,09$$

On compare cette valeur avec la table de Student.

Niveau de confiance de 95%, cad risque d'erreur $\alpha = 5\%$

Comme $\pm 95\%$ = bilatéral, notion de degrés de liberté = n-1, d'où $\vartheta = 6 \Rightarrow T_{\text{table}} = 2,447$

Règle de décision:

Si $T_{\text{test}} < T_{\text{table de Student}}$ au risque d'erreur choisit, conclure que la valeur moyenne de la population est égale à la valeur de référence.

3. Paramètres utilisés pour la variation des méthodes

- **Définitions**

cf document associé

- **Les erreurs**

Les erreurs de fidélité = aléatoires, dues à des erreurs expérimentales (ex: appareil défectueux, manip peu précise). Pour ces erreurs, on utilise des « cartes de contrôles » = « carte à l'étendue ».

Les erreurs de justesse / exactitude = systématiques (ex: mauvais étalonnage de l'appareil, erreurs dans la préparation des étalons, interférences dans la matrice). Pour repérer ce genre d'erreurs on utilise des « cartes de contrôles à la moyenne ».

- **Les étalons**

Nécessité d'un matériel de référence pour les notions de justesse.

Le matériel de référence doit être certifié, sa valeur est donnée par un organisme certifié (ou sa fabrication décrite dans une norme).

BIPM = Bureau International des Poids et Mesures.

NIST = National Institut of Standards and Technology.

Le matériel de référence interne est définie par l'utilisateur, il doit être validé par un étalon certifié.

Un « ajout dosé » est une sorte d'étalon. On rajoute en fait un étalon à l'échantillon avant l'analyse.

La justesse d'une méthode est déterminée en calculant l'inexactitude des résultats obtenus par

une solution étalon. --> « solution contrôle qualité ».

Elle est traitée en parallèle aux véritables échantillons. On mesure un « Contrôle Qualité mesuré » que l'on compare au « Contrôle Qualité vrai » et connue. L'écart entre le CQ mesuré et le CQ vrai permet d'obtenir l'inexactitude du dosage de l'étalon dans les conditions opératoires utilisées et ainsi d'évaluer la justesse de la méthode.

Inexactitude absolue (IA) = $| CQ_m - Cq_v |$

Inexactitude relative (IR) = $(| CQ_m - Cq_v | / Cq_v) \times 100$

Exemple: $Cq_v = 50\mu\text{g/L}$; incertitude = 2,5%; $Cq_m = 48\mu\text{g/L}$; IA = $2\mu\text{g/L}$; IR = 4%

L'incertitude doit être arrondie comme la mesure vraie (chiffres significatifs). Donc ici il s'agit de $50\mu\text{g/L} \pm 5\%$, cad entre 47 et $53\mu\text{g/L}$.

- **Contrôles et interlaboratoires**

Permet de déterminer la fidélité. Ce n'est pas obligatoire.

Des laboratoires reçoivent un même lot d'échantillon sur lesquels ils font un certain nombre de dosage(s). Lorsque l'on retrouve la même légère dispersion comparable, il s'agit en fait de l'écart-type de répétabilité d'un laboratoire.

- **La zone de linéarité**

La linéarité est la capacité d'un signal à donner une courbe de signal = f (analyte) linéaire. Pour une technique donnée, on doit préciser le domaine de linéarité.

Méthode de linéarisation = régression par les moindres carrés.

Méthode Contrôle Qualité = détermination du coefficient de régression. Pour valider une méthode dans un laboratoire, cette méthode n'est pas assez satisfaisante.

- **La sensibilité**

La sensibilité est la capacité d'un dosage à donner 2 signaux différents pour 2 échantillons différents. (pente d'une droite plus élevée = méthode plus sensible).

- **La limite de détection / limite de quantification**

La limite de sensibilité = limite de quantification est la valeur minimale de l'analyte pouvant être dosé avec une fiabilité définie.

Exemple: LD = 0,005 = 1mg; LQ = 0,010 = 2mg; si R compris entre 1 et 2 mg alors on parle de Traces, si $R > 2\text{mg}$ alors on parle de Résultats.

Cette fiabilité est statistiquement différentes de la réponse produite par un blanc dans les mêmes conditions = bruit de fond.

Limite de détection = moyenne + 3 écart-types = valeur considérée comme significativement différente du bruit de fond.

- **Spécificité d'une méthode**

Capacité d'un dosage à rester fiable malgré la présence de substances différents de l'analyte dans l'échantillon. Une méthode est spécifique lorsqu'elle permet de mesurer l'analyte avec la garantie que le signal instrumental ne provient que de l'analyte.

Méthode spécifique = quand absence d'effet de matrice (matrice = composition de l'échantillon autre que l'analyte à doser).