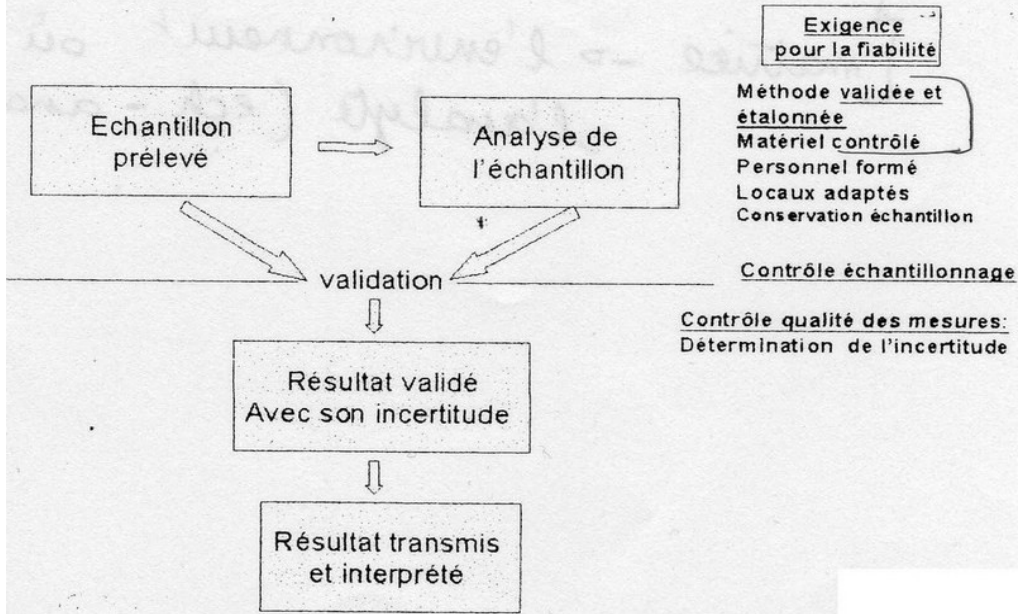
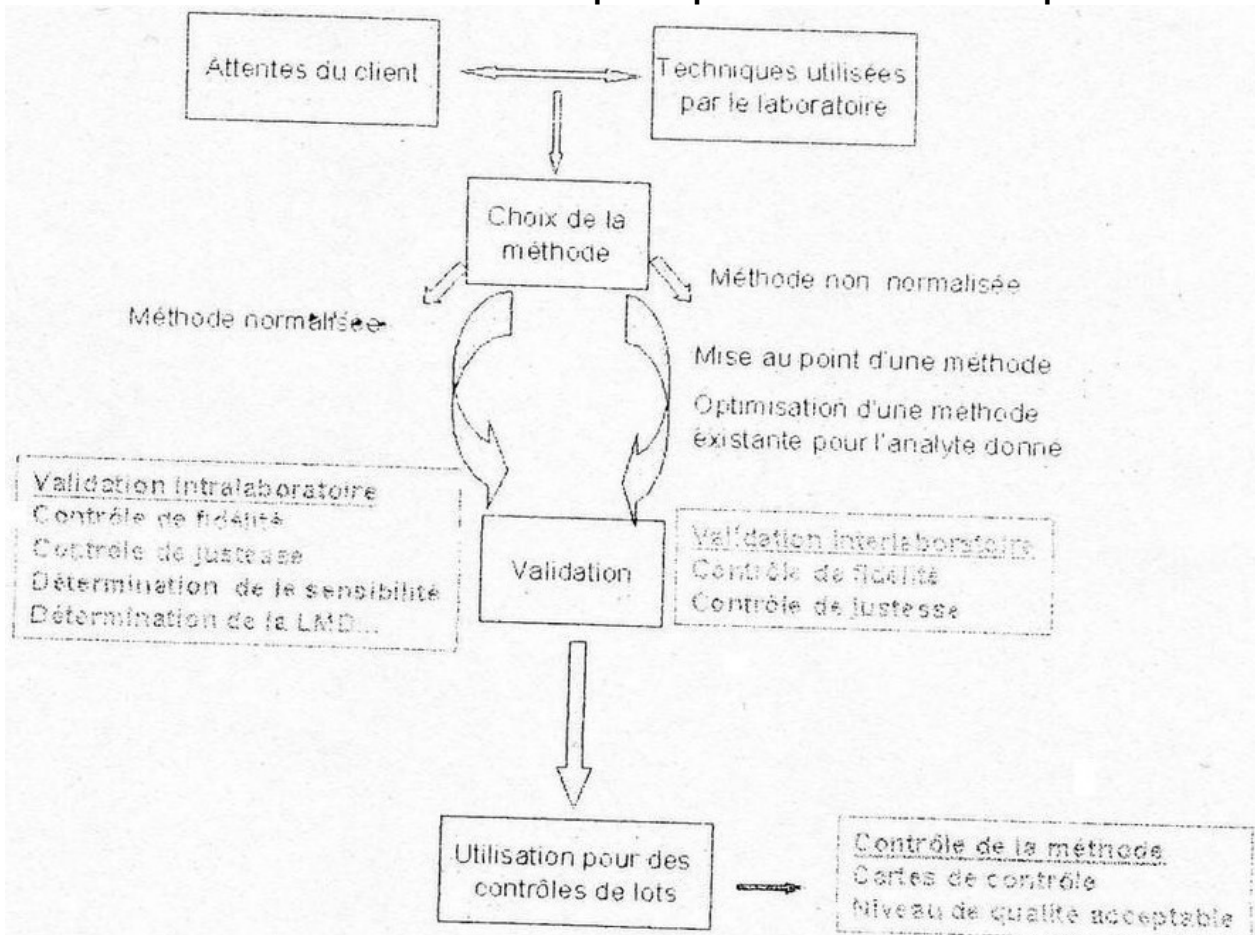
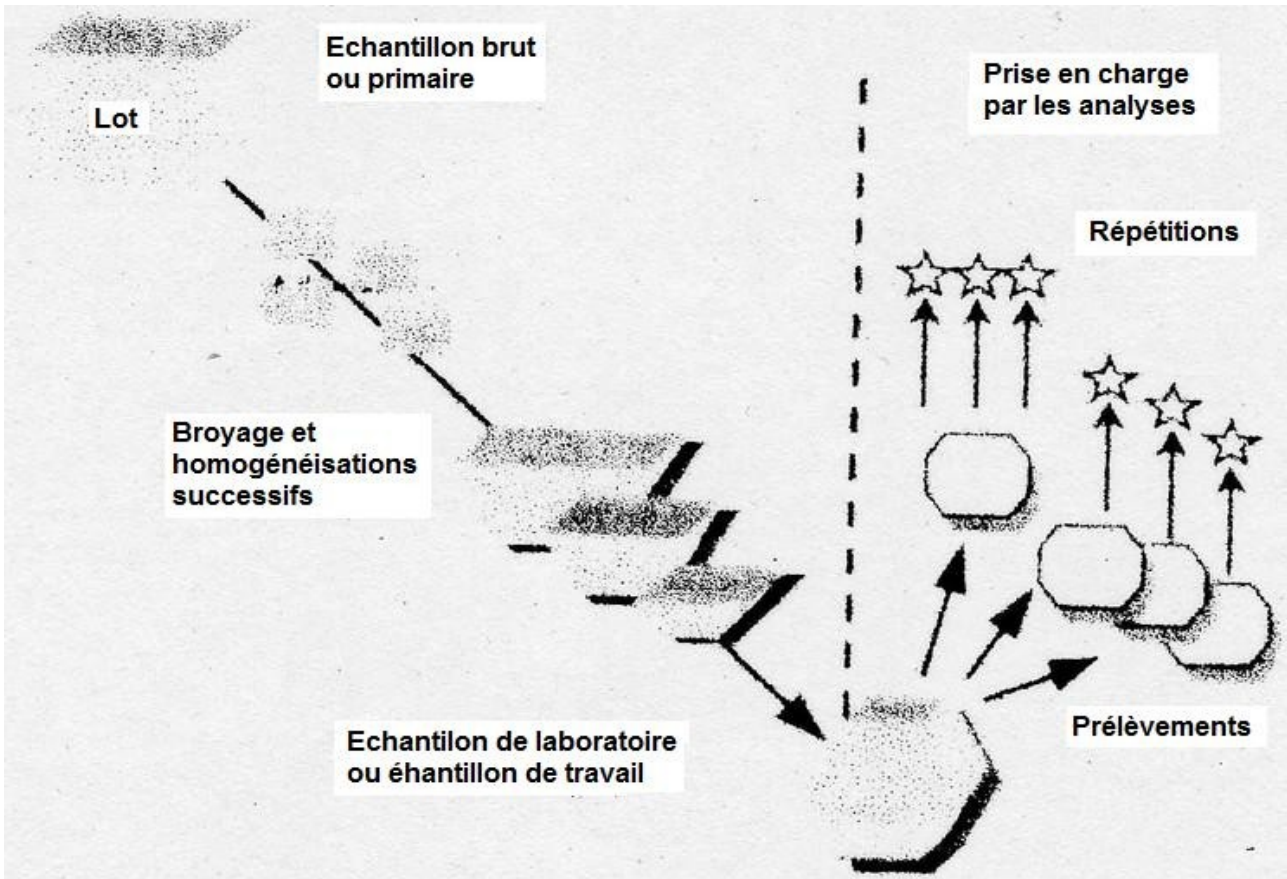


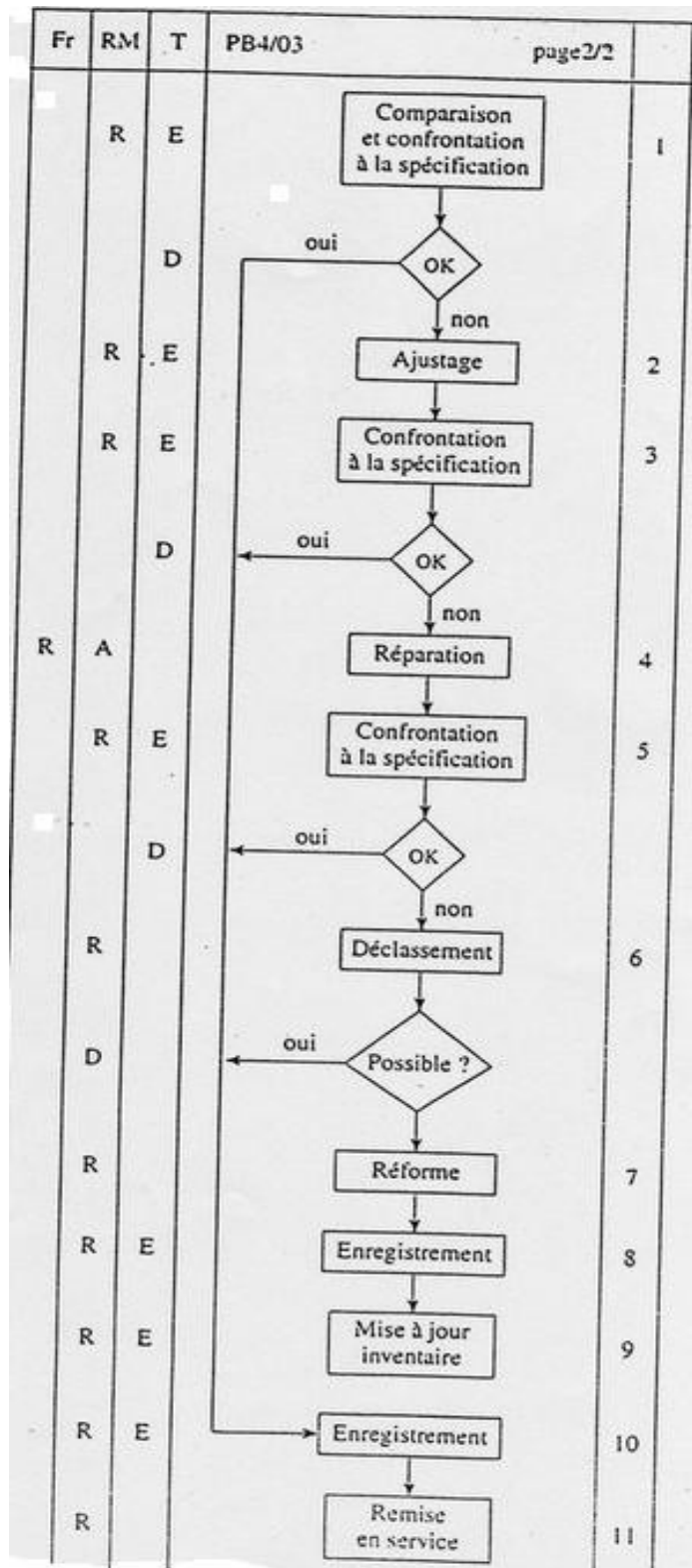
La validité et la fiabilité des résultats au laboratoire: les principales exigences



La validation d'une méthode passe par de nombreuses étapes:







FR: Responsable Financier
RM: Responsable Métrologie
T: Technicien
E: Exécute
R: Responsable
D: Décision

Test T de Student ; (comparer une moyenne à une valeur donné)

Test effectué pour tester la moyenne inconnue m d'une population.

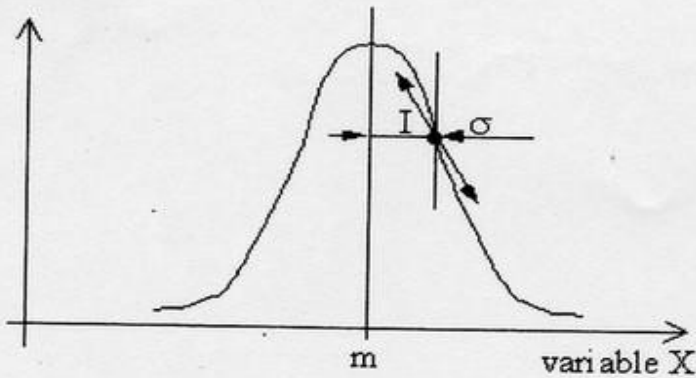
$$\frac{\bar{X} - m_0}{S / \sqrt{n}}$$

Ce test est basé sur $t_{\text{test}} =$
qui suit une loi de Student à n-1 degrés de liberté.

où X = moyenne des valeurs, m_0 la valeur testée, s l'écart type des valeurs et n le nombre de valeurs.

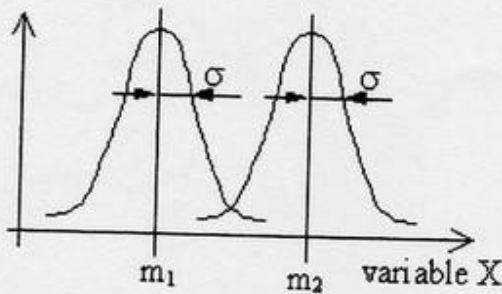
Règle de décision : si $|t_{\text{test}}|$ est inférieur ou égal à t de la table de Student au risque d'erreur choisi, conclure que la valeur moyenne de la population est égale à la valeur de référence

P v	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,158	0,325	0,510	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	0,142	0,289	0,445	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598
3	0,137	0,277	0,424	0,584	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,929
4	0,134	0,271	0,414	0,569	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,132	0,267	0,408	0,559	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,131	0,265	0,404	0,553	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,130	0,263	0,402	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,130	0,262	0,399	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,129	0,261	0,398	0,543	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,129	0,260	0,397	0,542	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,129	0,260	0,396	0,540	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,128	0,259	0,395	0,539	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,128	0,259	0,394	0,538	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,128	0,258	0,393	0,537	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,128	0,258	0,393	0,536	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,128	0,258	0,392	0,535	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,128	0,257	0,392	0,534	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,127	0,257	0,392	0,534	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,127	0,257	0,391	0,533	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,127	0,257	0,391	0,533	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,127	0,257	0,391	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,127	0,256	0,390	0,532	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,127	0,256	0,390	0,532	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767
24	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,127	0,256	0,389	0,531	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,126	0,255	0,388	0,529	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
80	0,126	0,254	0,387	0,527	0,679	0,848	1,046	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
∞	0,126	0,253	0,385	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

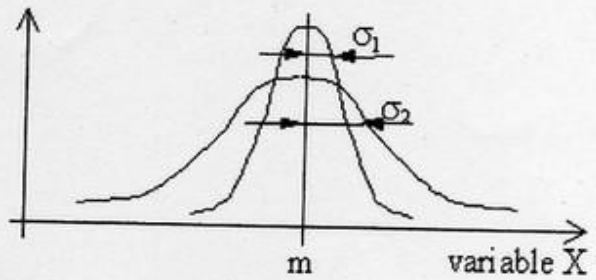


$$\bar{m} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_N}{N}$$

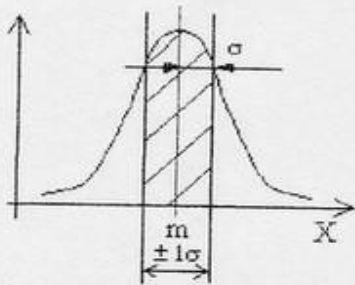
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - m)^2}{N}}$$



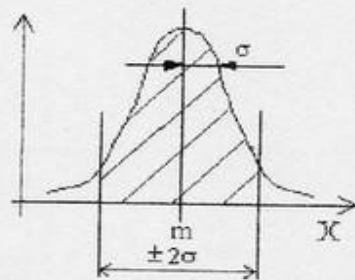
|| moyenne différentes
|| dispersion identique



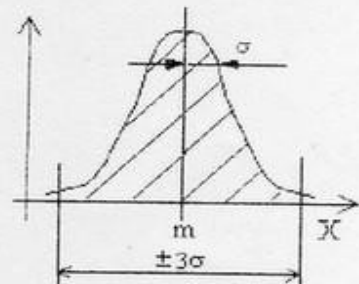
|| moyenne identique
|| dispersions différentes



environ 68% des individus
sont compris dans l'intervalle
 $m \pm 1\sigma$



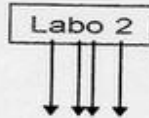
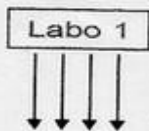
environ 95% des individus
sont compris dans l'intervalle
 $m \pm 2\sigma$



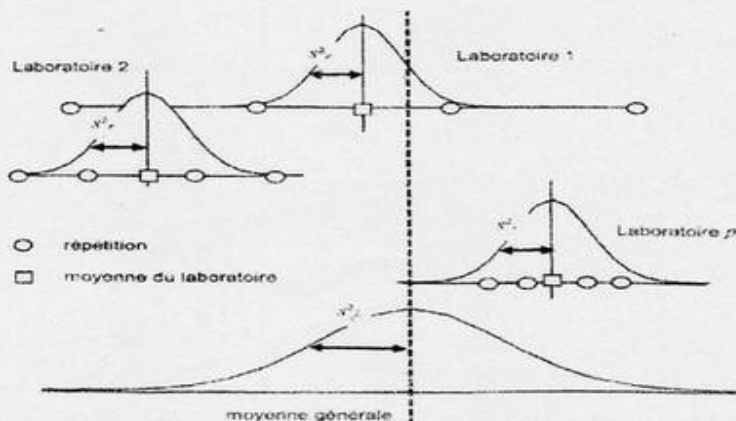
environ 99,8% des individus
sont compris dans l'intervalle
 $m \pm 3\sigma$

Contrôle interlaboratoire: détermination de la fidélité

Echantillon homogénéisé



N répétitions par labo



Les définitions des caractéristiques de qualité

Caractéristique	Qualitatif	Quantitative	Définition
Fidélité	+	+	Étroitesse de l'accord entre des mesures effectuées sur des prises multiples d'un échantillon homogène.
Répétabilité	+	+	Mesure de la fidélité lorsque les mesures sont faites par un même opérateur, sur un même instrument avec une méthode unique et dans un délai court (au regard de la durée d'une mesure).
Reproductibilité	+	+	Mesure de la fidélité lorsque n'importe quelle condition change : plusieurs opérateurs et/ou instruments et/ou méthodes d'analyse et/ou délais d'exécution...
Justesse	+	+	Étroitesse de l'accord entre une mesure ou la moyenne de mesures, et la valeur vraie de l'échantillon qui est fournie par consensus à partir des valeurs de mesures repérées.
Sensibilité	+	+	Rapport de la variation de la réponse instrumentale à la variation de la concentration pour différentes solutions étalons.
Linéarité	-		Capacité à fournir des réponses proportionnelles à la concentration en analyte à doser.
Limites de linéarité	-	+	Limites expérimentales entre lesquelles un modèle d'étalonnage linéaire peut être appliqué avec un niveau de confiance connu.
Limite de détection	-	+	Plus petite concentration de l'analyte pouvant être détectée, mais non quantifiée, avec un risque d'erreur connu.
Limite de quantification	-	+	Plus petite concentration de l'analyte pouvant être quantifiée, avec un risque d'erreur connu
Spécificité	+	+	Une méthode est spécifique lorsqu'elle permet de mesurer l'analyte avec la garantie que le signal instrumental ne provient que de l'analyte.
Capacité de mesure	+ -	+ -	Rapport entre la fidélité de la méthode et la dispersion des échantillons auxquels elle est appliquée.
Robustesse	+ -	+ -	Importance des effets observés lorsqu'on fait subir de légères variations contrôlées aux conditions opératoires.