

**Cercle des Sciences Analytiques  
Club 01 : Spectrométrie atomique**

**Réunion du 18 mai 2006**

**Introduction à la journée**

*Joël POUPON*  
*Coordinateur*

Laboratoire de Toxicologie biologique  
Hôpital Lariboisière – APHP - Paris

# **Justesse du résultat**

Dépend de nombreux paramètres :

- Méthode
- Blanc
- Etalonnage (type, mode de calcul, étalons)
- Interférences
- ...

## **Son contrôle :**

- Validation (récupération d'ajouts)
- CQ : internes, externes (circuits inter labos)
- MRC

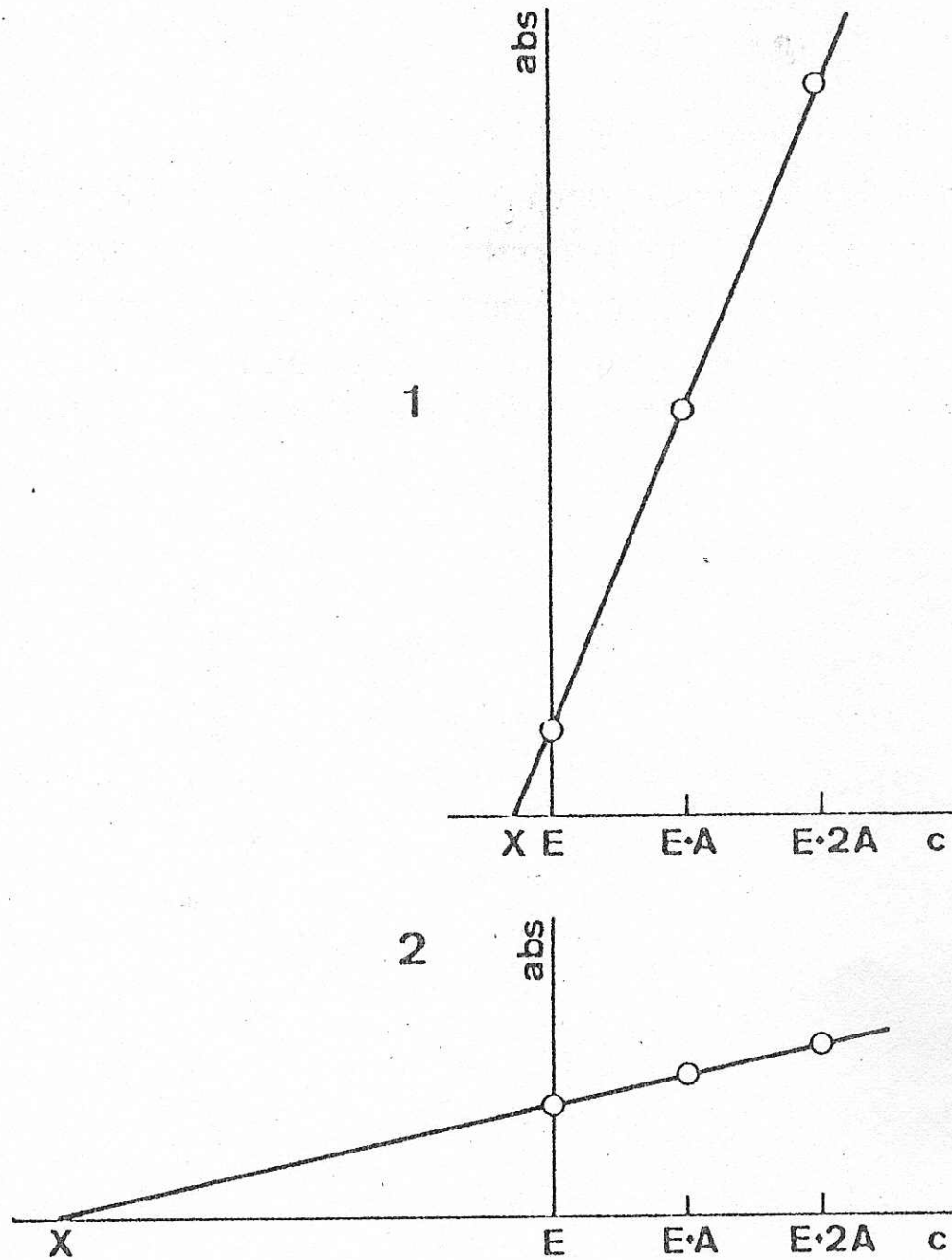
# Ajouts dosés

- Ne corrige que les effets de matrice (pente)
- Ne garantit pas l'exactitude du résultat
- Importance de la valeur des ajouts / concentration échantillon (problème si concentrations très différentes)

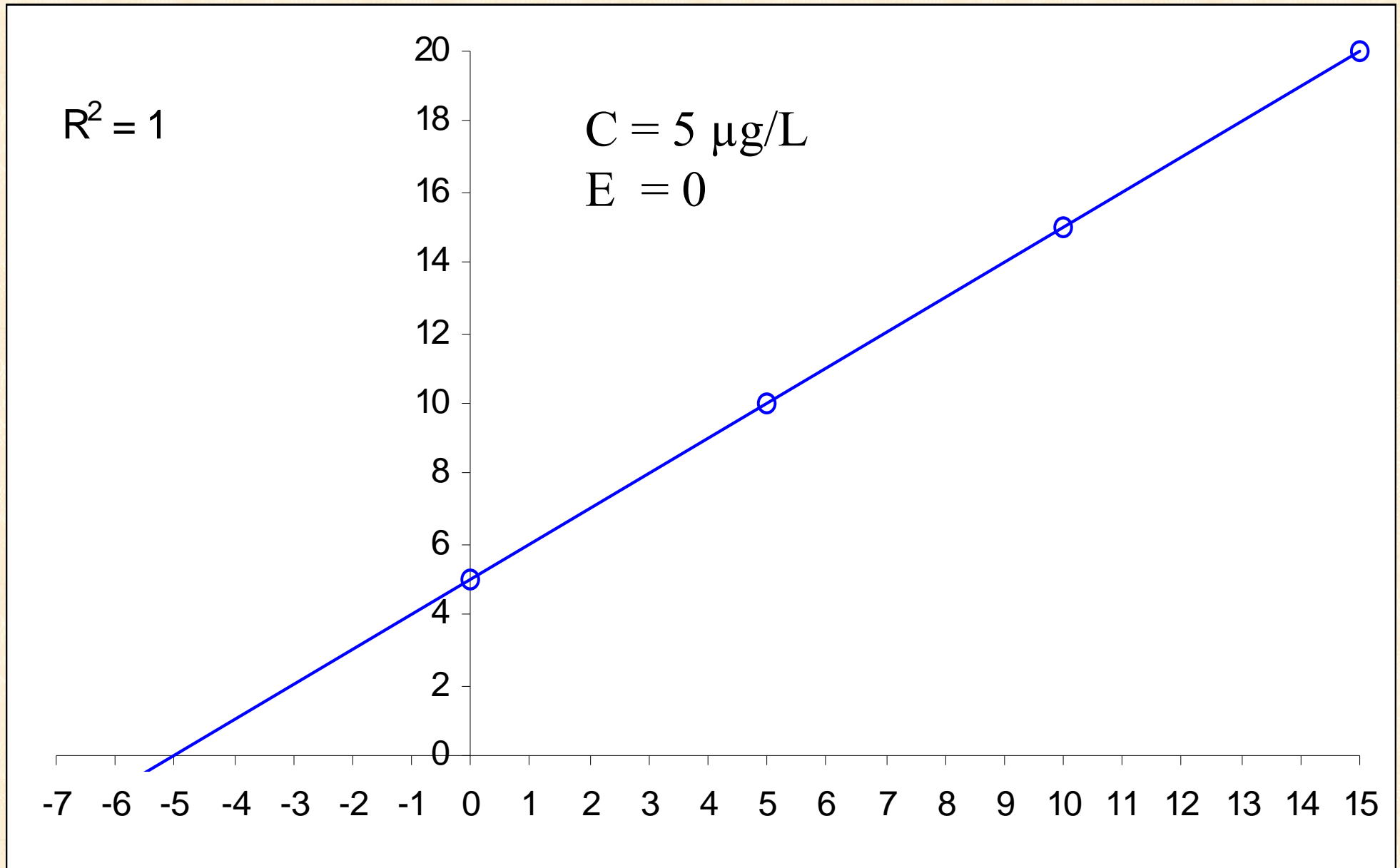
Fig. 3.2. -

Valeurs des ajouts par rapport à l'inconnue.

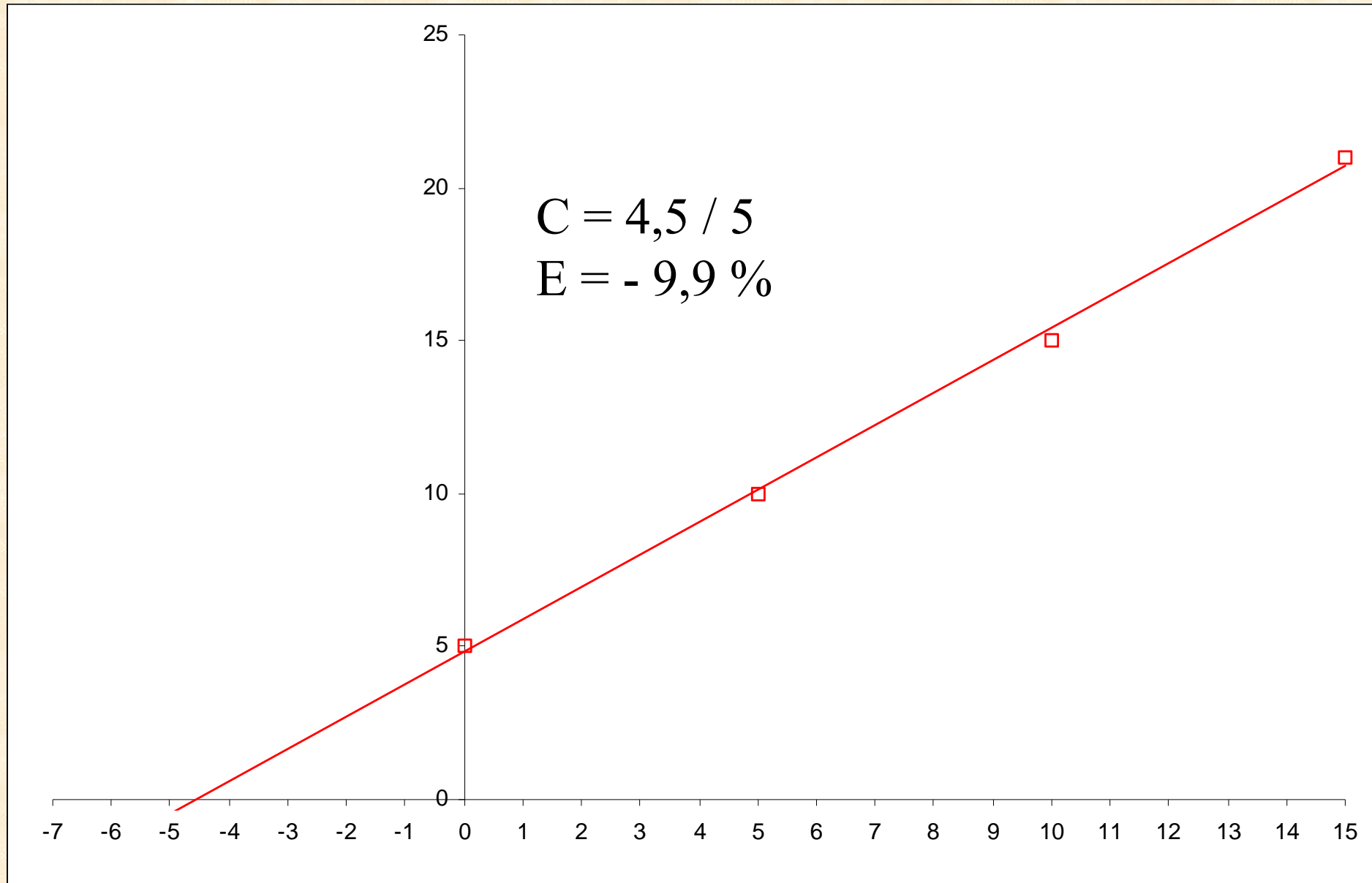
1 : trop importants  
2 : trop faibles



**Ajout / analyte = 1**  
**Régression linéaire non pondérée**

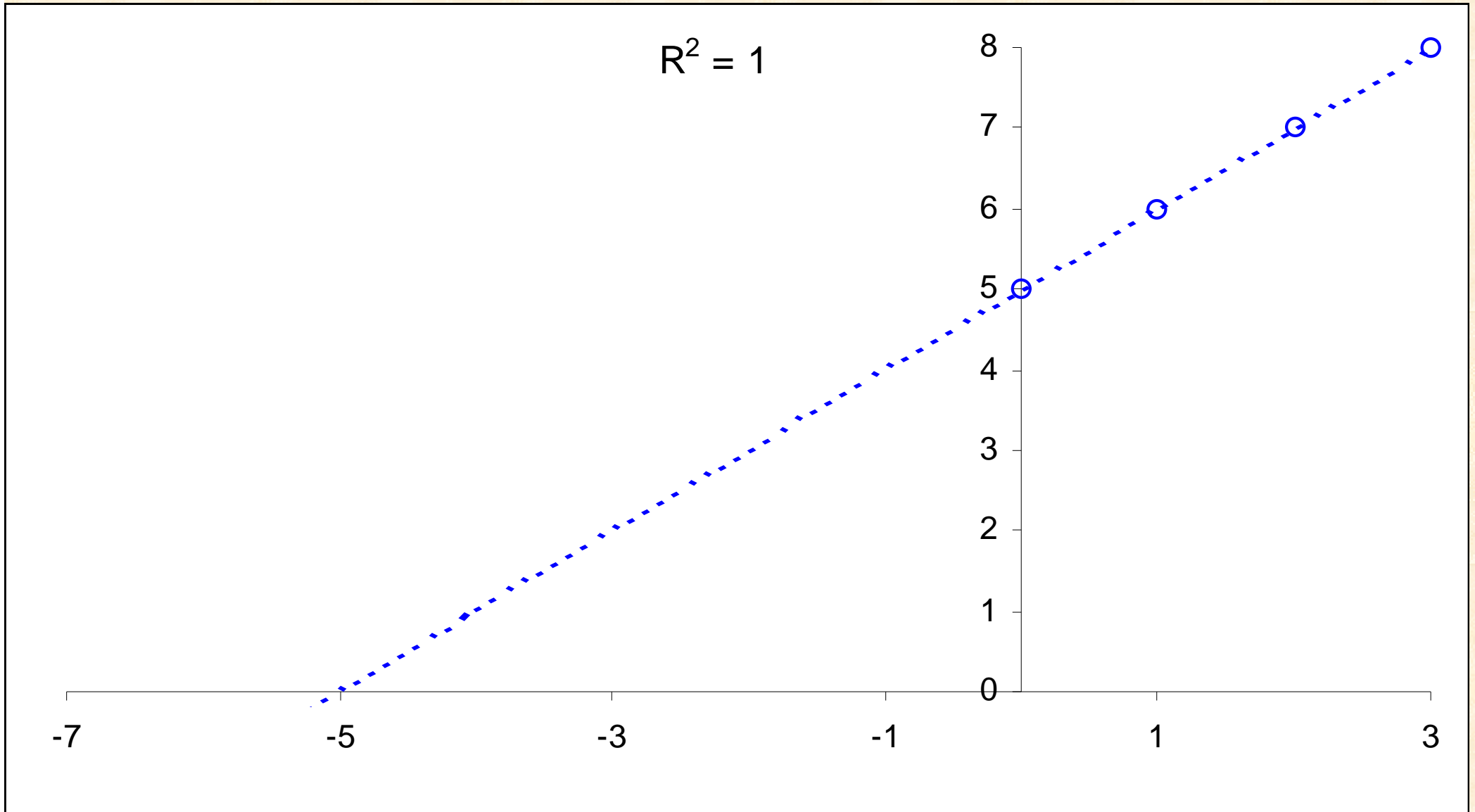


**Ajout / analyte = 1**  
**+ 5 % d'erreur sur A3**

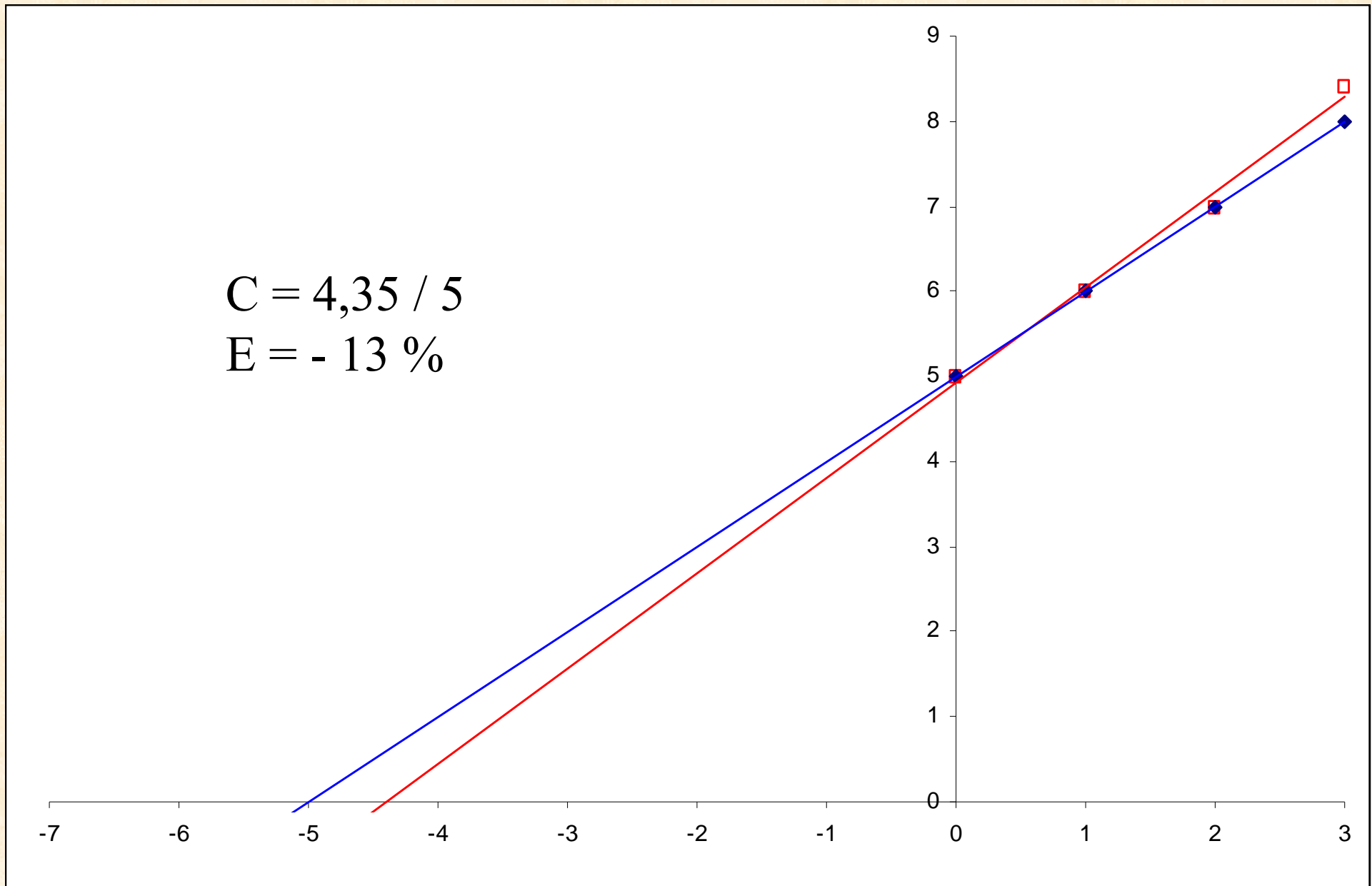


**Concentration = 5  $\mu\text{g/L}$**

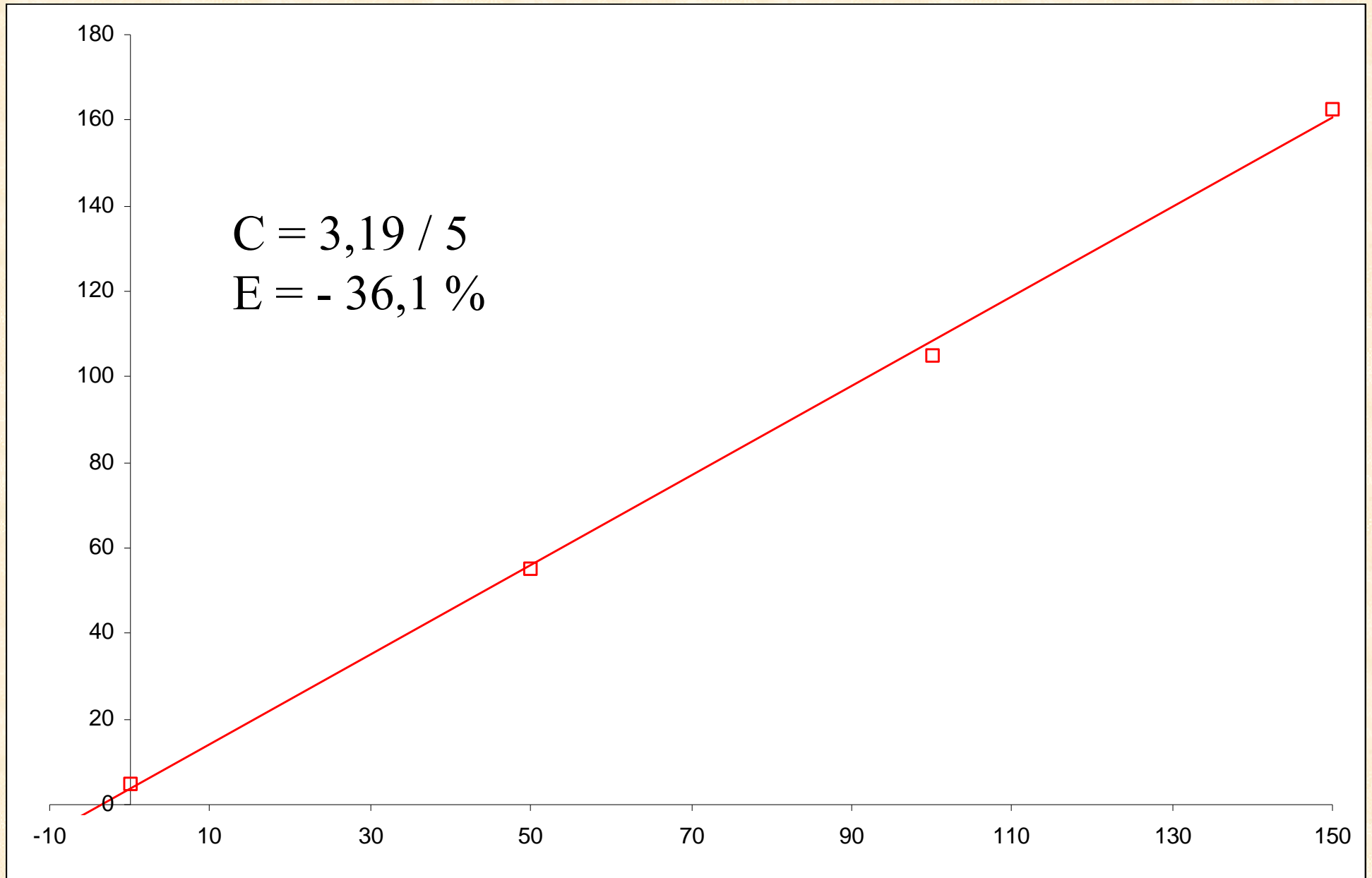
**Ajouts /analyte = 0,2**



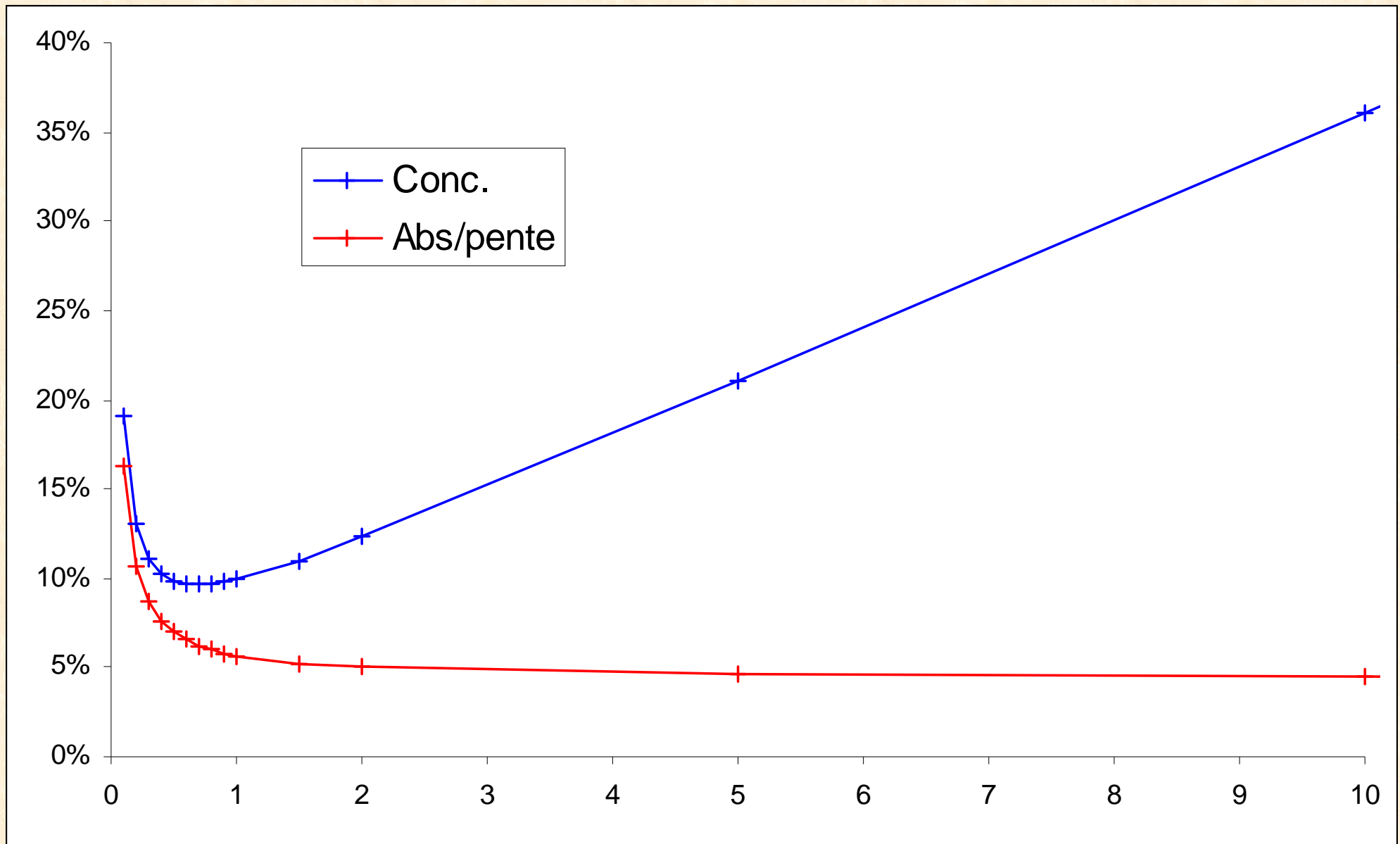
**Ajout / analyte = 0,2**  
**+ 5 % d'erreur sur A3**



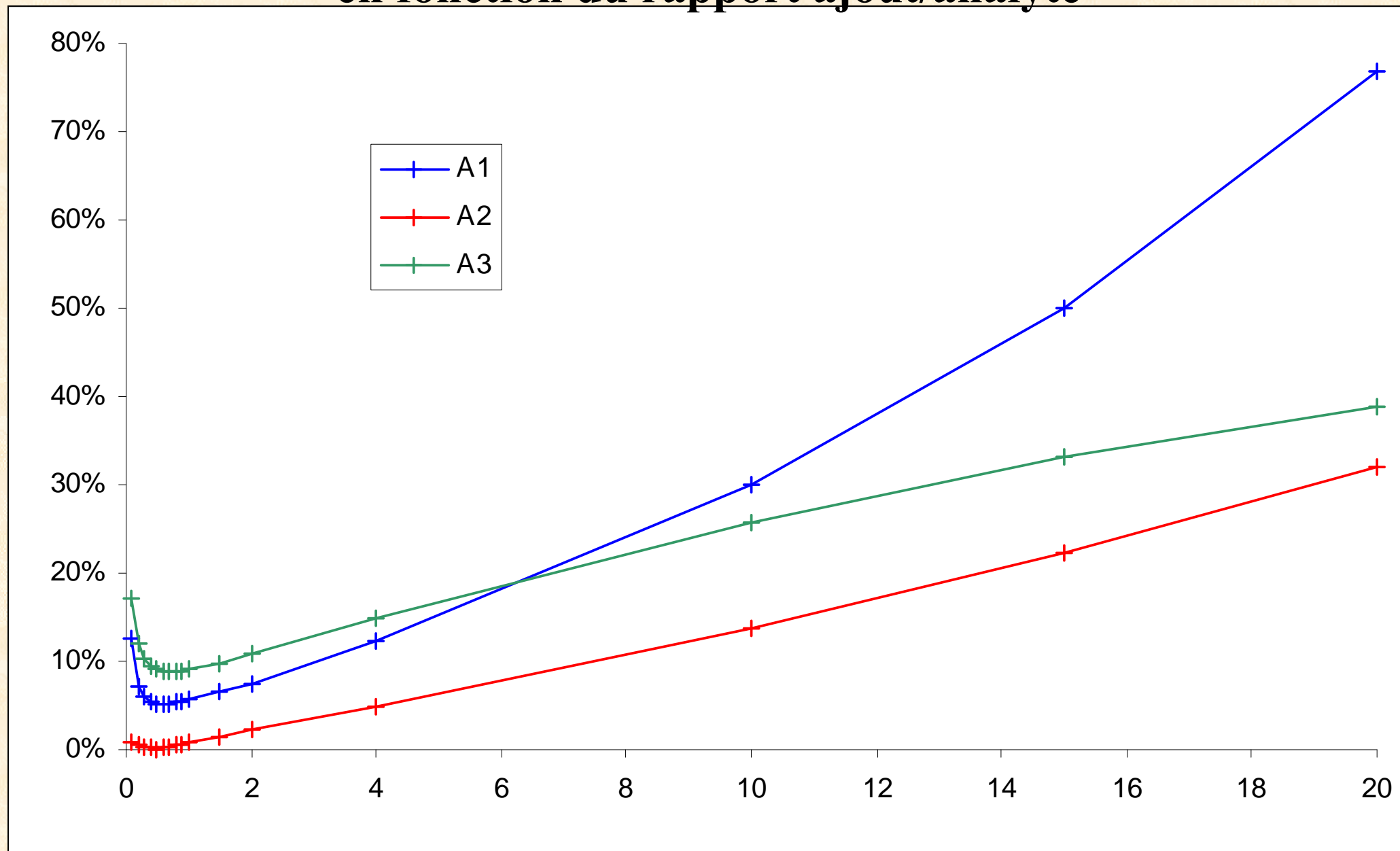
**Ajout / analyte = 10**  
**+ 5 % d'erreur sur A3**



# Pourcentage d'erreur finale si 5 % d'erreur sur A3 en fonction du rapport ajout/analyte



# Pourcentage d'erreur finale pour 5 % d'erreur sur A1, A2 ou A3 en fonction du rapport ajout/analyte

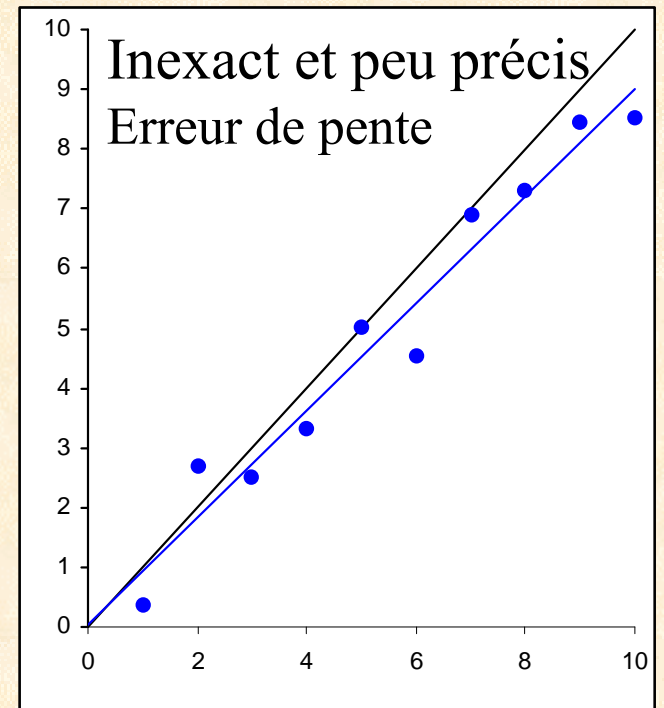
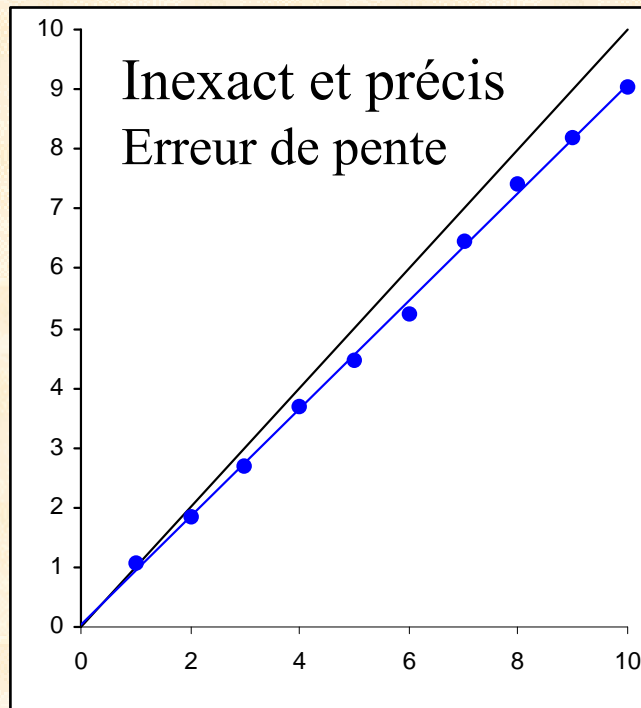
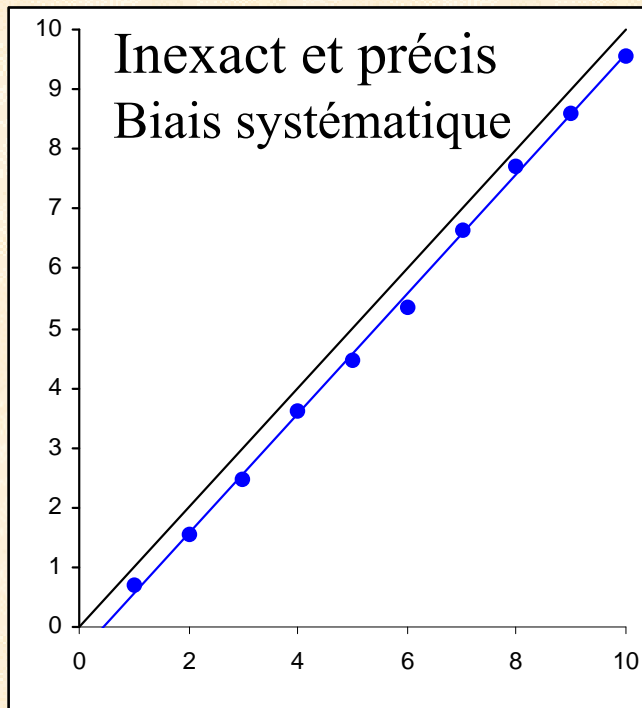
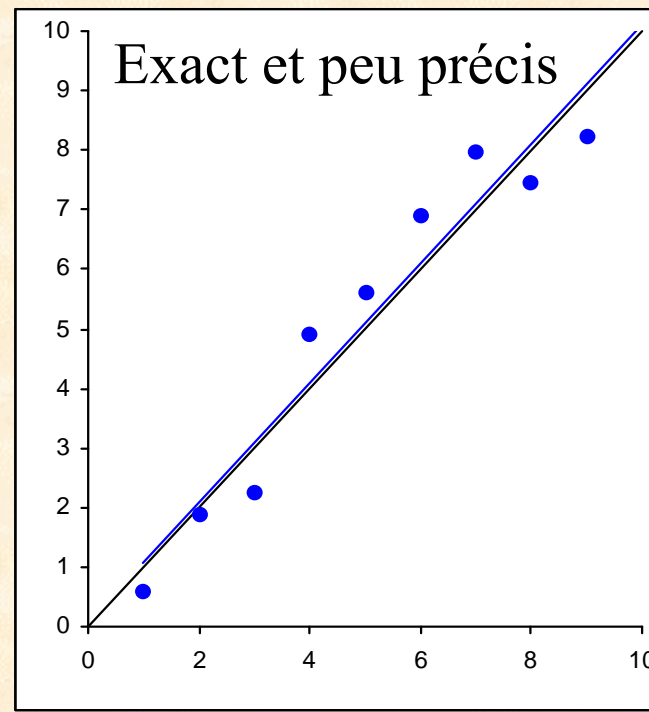
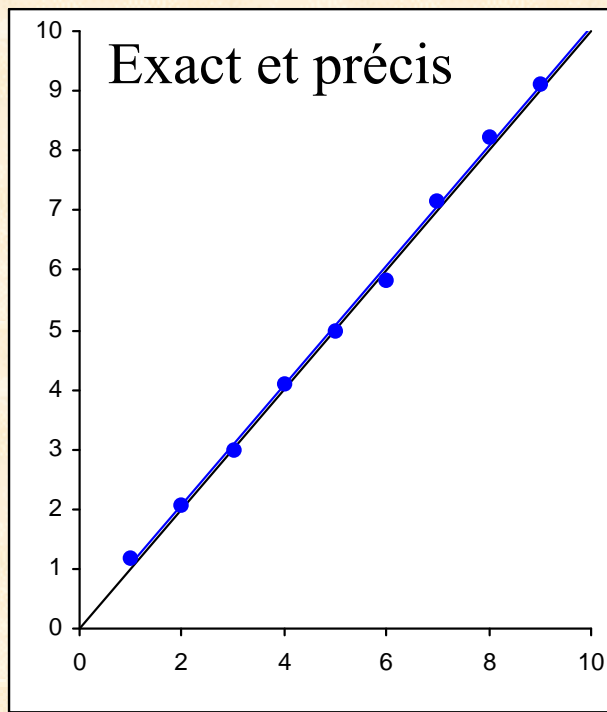


Voir aussi : K.L. Ratzlaff. Optimizing precision in standard addition measurement.  
Anal. Chem, 1979, 51 : 232-235

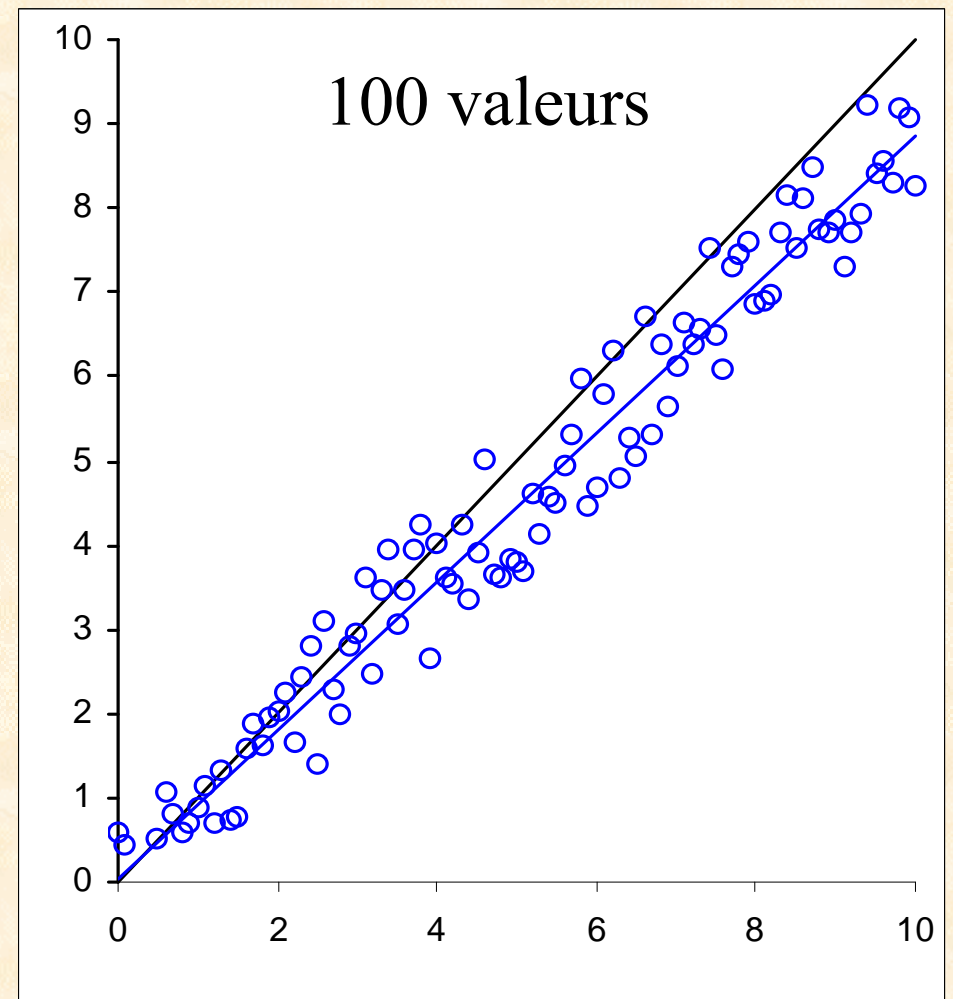
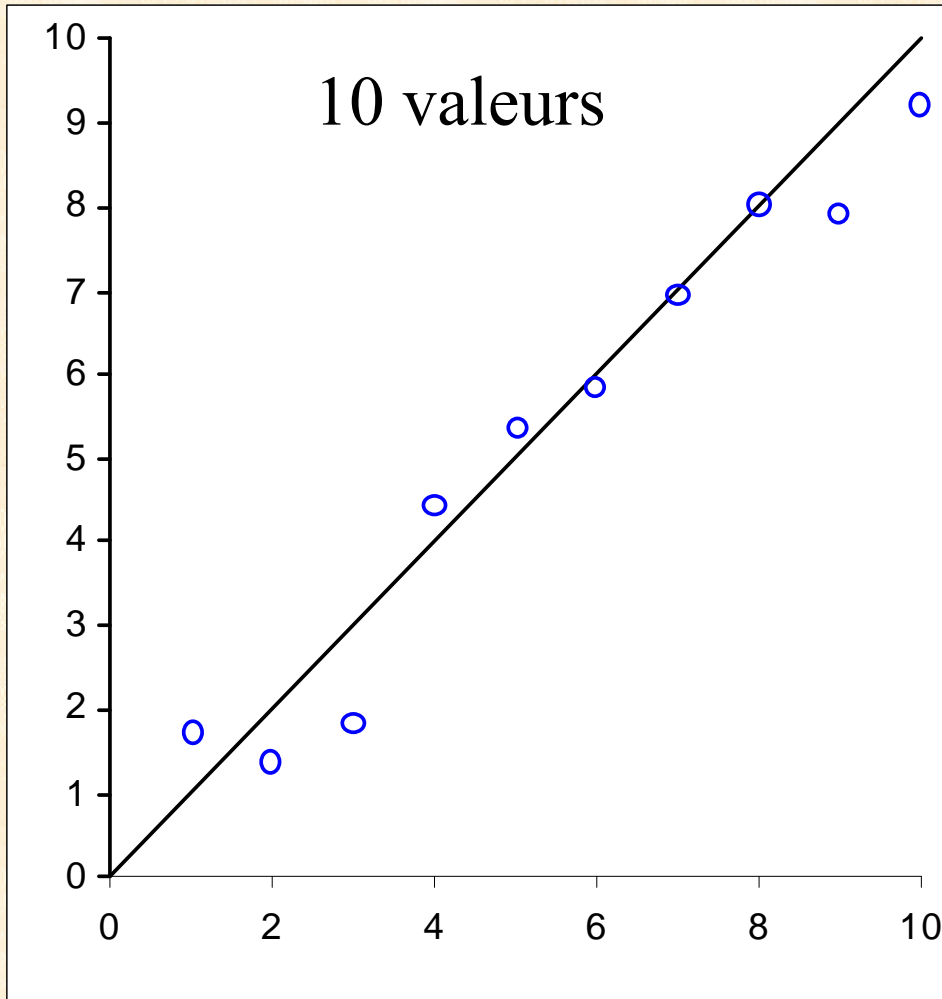
# Incertitude et erreur

- L'**incertitude** est l'estimation du domaine de valeurs à l'intérieur duquel doit se situer la vraie valeur.
- L'**erreur** est l'écart entre la moyenne des valeurs et la valeur vraie. C'est le manque de justesse. Elle s'exprime par un biais.

**L'erreur peut être nulle, mais jamais l'incertitude**



# Exemple de biais ne pouvant être mis en évidence qu'avec un grand nombre de valeurs (manque de précision)

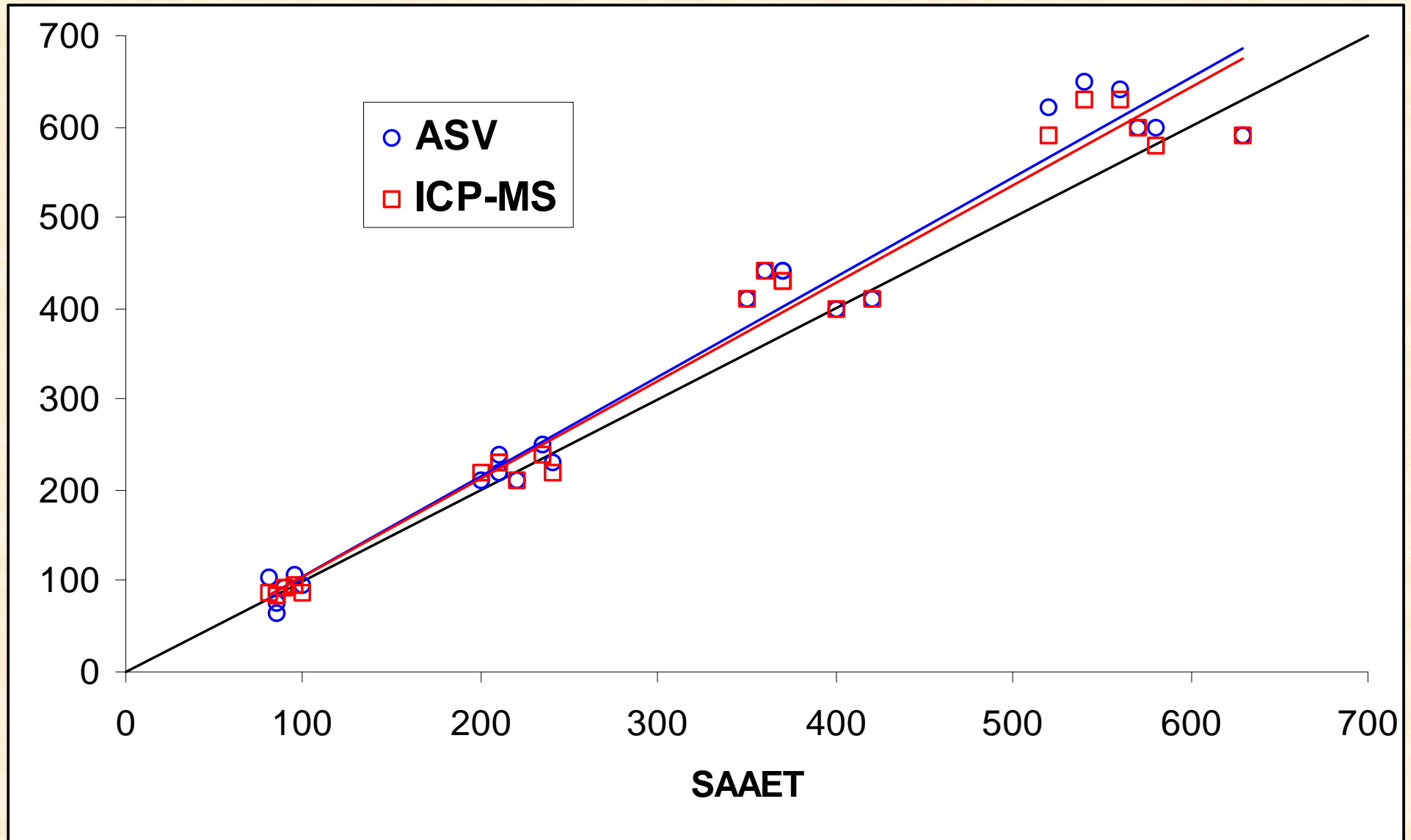


# Exemples de valeurs cibles d'un CQ commercial Plomb sanguin

Différences variables de valeurs cibles selon la technique

		<b>Cible</b>	<b>% / SAAET</b>	<b>Range</b>	<b>Cible +/-</b>
<b>Level 1</b>	SAAET	95		57 – 133	
	Voltam.	108	114 %	65 – 151	40 %
	ICP-MS	96	101 %	58 – 134	
<b>Level 2</b>	SAAET	235		200 - 270	
	Voltam.	250	106 %	210 - 290	16 %
	ICP-MS	240	102 %	200 - 280	
<b>Level 3</b>	SAAET	360		310 - 410	
	Voltam.	440	122 %	370 - 510	16 %
	ICP-MS	440	122 %	370 - 510	
<b>Level 4</b>	SAAET	560		490 – 630	
	Voltam.	640	114 %	560 - 720	13 %
	ICP-MS	630	113 %	550 - 710	

# Exemple de différences des valeurs cibles d'un CQ commercial selon la technique utilisée (différents lots)



# **Mesure de la Ldq pour le dosage du plomb sanguin**

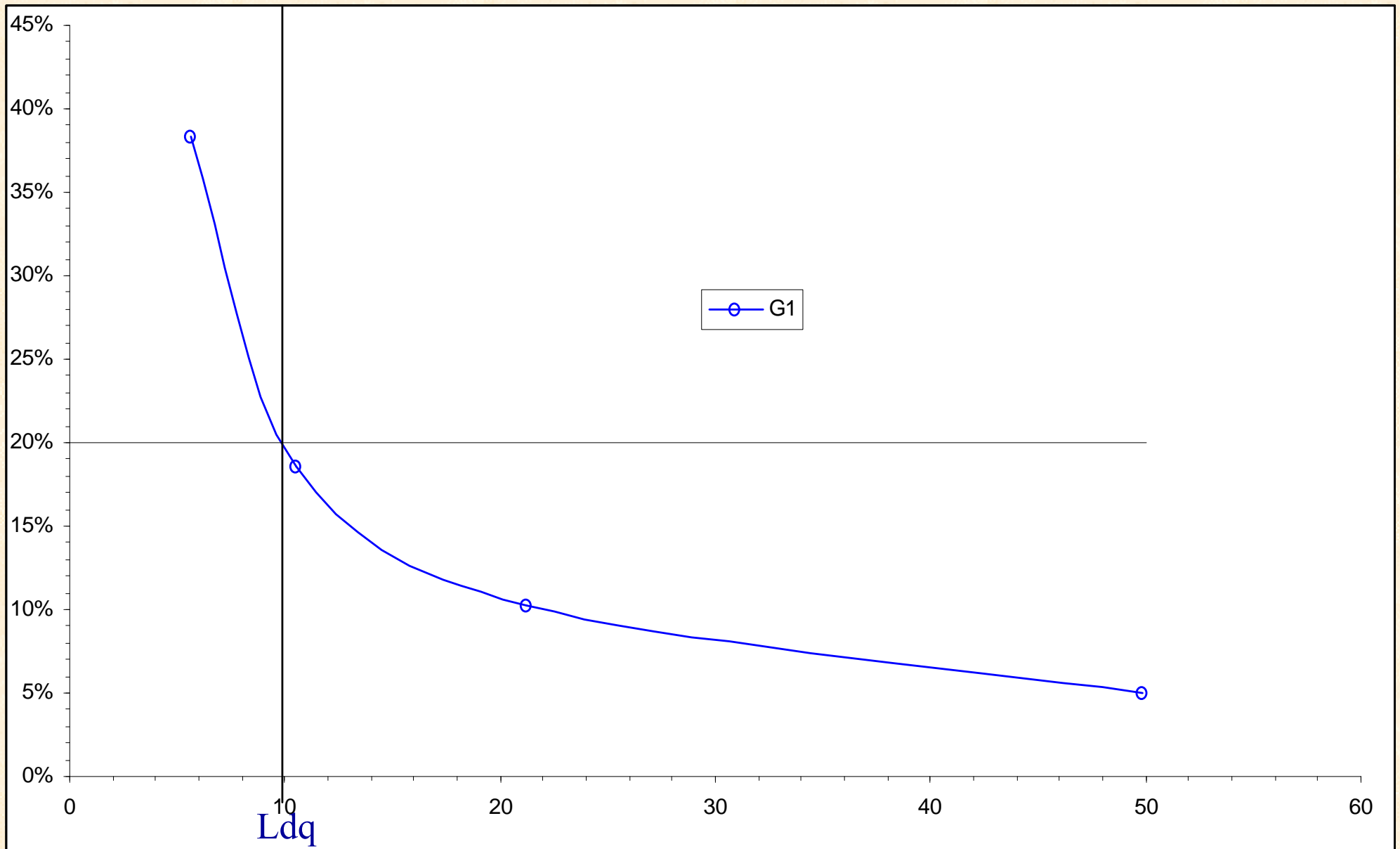
## **Étude multicentrique**

**Commission Toxiques industriels de la SFTA (L. Labat)**

### **Comparaison de 2 approches pour le calcul de la Ldq**

- par la mesure de l'écart type du blanc (diluant) =  $SD \text{ blanc} \times 10$
- par une estimation de la concentration la plus faible quantifiée répondant aux limites d'acceptabilité définies ( $CV < 20 \%$ )

# Principe du calcul de la Ldq à partir du CV



# Comparaison des modes de calcul de la Ldq pour 12 laboratoires

	<b>LQ 20 %</b>	<b>LQ 10 SD</b>	<b>Rapport des LQ</b>	
<b>1</b>	6,5	1,7	<b>3,9</b>	
<b>2</b>	8	2,1	<b>3,9</b>	
<b>3</b>	18	18,5		<b>1,0</b>
<b>4</b>	12,5	15,9		<b>0,8</b>
<b>5</b>	5	11,7		<b>0,4</b>
<b>6</b>	6	1,7	<b>3,6</b>	
<b>7</b>	10	7,9		<b>1,3</b>
<b>8</b>	4	2,8		<b>1,4</b>
<b>9</b>	12,5	27,7		<b>0,5</b>
<b>10</b>	11	8,6		<b>1,3</b>
<b>11</b>	8	11,0		<b>0,8</b>
<b>12</b>	10	2,6	<b>3,8</b>	

# Circuits de comparaison inter laboratoires

## Intérêts

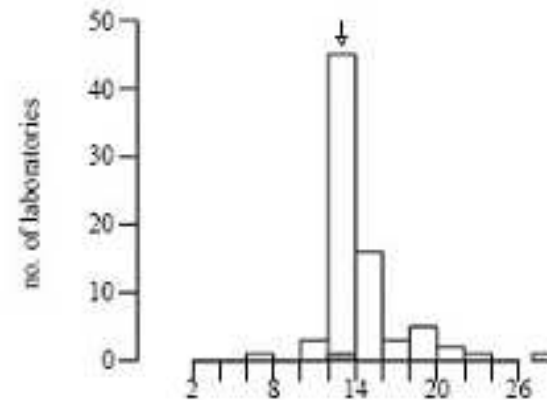
- vérifier son exactitude (détecter des biais systématiques)
- évaluer ses performances par rapport aux autres labos
- améliorer la performance de l'ensemble des participants
- comparer différentes techniques (ou réactifs)

# Compte rendu d'un CQ externe : cuivre sérique

## Mise en évidence d'un biais selon la technique

### Specimen : 811

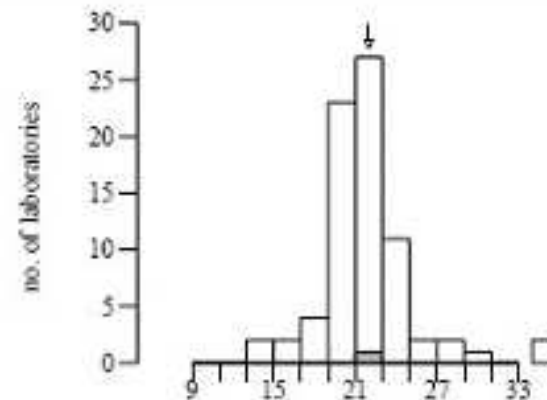
	n	Mean	SD	CV(%)
All methods	77	14.19	2.44	17.2
Colorimetric	5	21.49	3.73	40.6
Electrothermal A.A.S.	13	14.17	1.94	13.7
Flame A.A.S.	44	13.74	1.21	8.8
ICP-AES	1	13.25	0.00	0.0
ICP-MS	5	13.30	0.58	4.4
Misc./Not known	1	14.20	0.00	0.0



Your result	13.25
Target value (ALTM)	14.19
Your bias (%)	-6.7
Your zonal score	1
ALTM	14.19
Median	13.6
Your method mean	13.25
Absolute range	6.8
to	36.1

### Specimen : 812

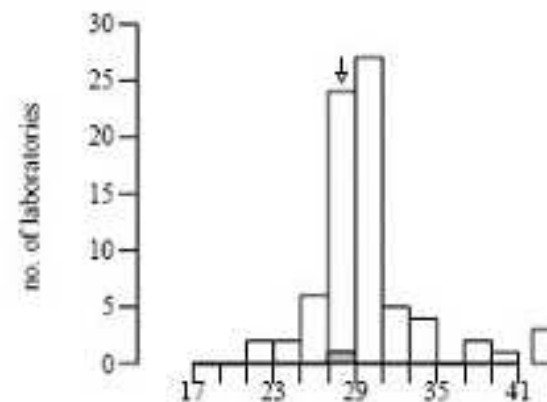
	n	Mean	SD	CV(%)
All methods	76	21.55	2.67	12.4
Colorimetric	5	29.95	3.54	28.5
Electrothermal A.A.S.	13	21.81	2.31	10.6
Flame A.A.S.	43	21.20	1.62	7.7
ICP-AES	1	21.71	0.00	0.0
ICP-MS	5	20.72	0.95	4.6
Misc./Not known	1	23.90	0.00	0.0



Your result	21.71
Target value (ALTM)	21.55
Your bias (%)	+0.7
Your zonal score	2
ALTM	21.55
Median	21.33
Your method mean	21.71
Absolute range	13.97
to	43.7

### Specimen : 813

	n	Mean	SD	CV(%)
All methods	76	29.65	3.35	11.3
Colorimetric	5	40.55	8.30	20.5
Electrothermal A.A.S.	13	30.05	2.39	8.0
Flame A.A.S.	43	28.82	2.44	8.5
ICP-AES	1	28.63	0.00	0.0
ICP-MS	5	28.32	1.35	4.8
Misc./Not known	1	29.70	0.00	0.0

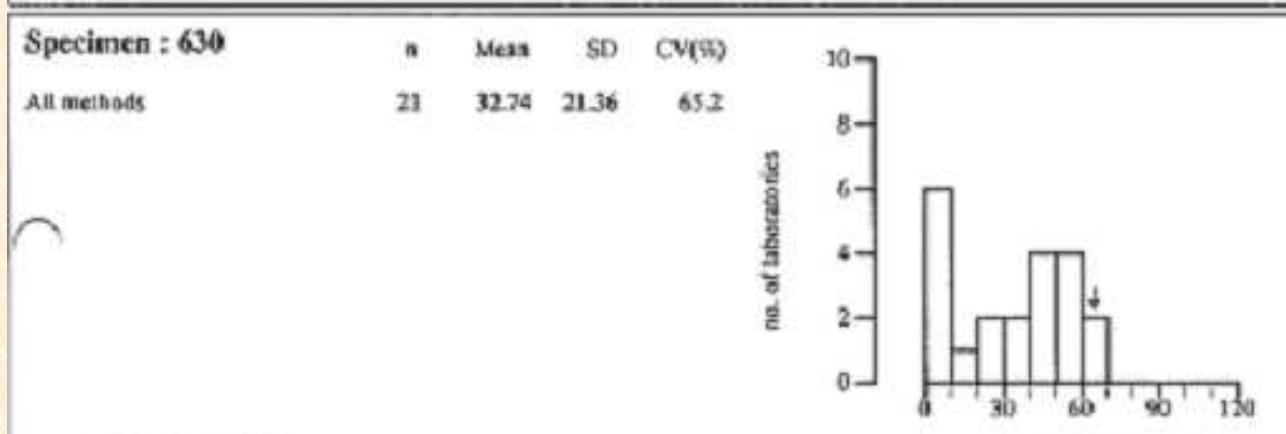
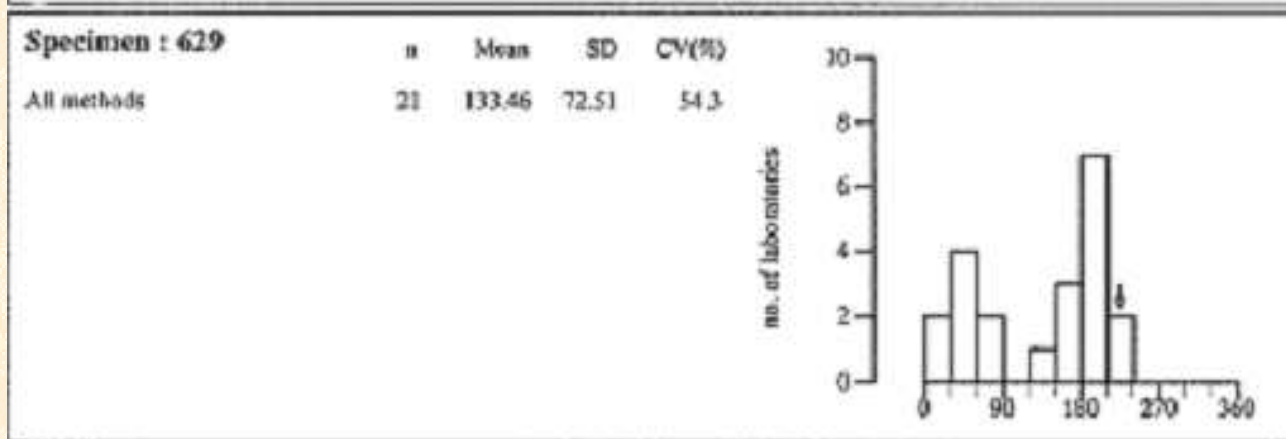
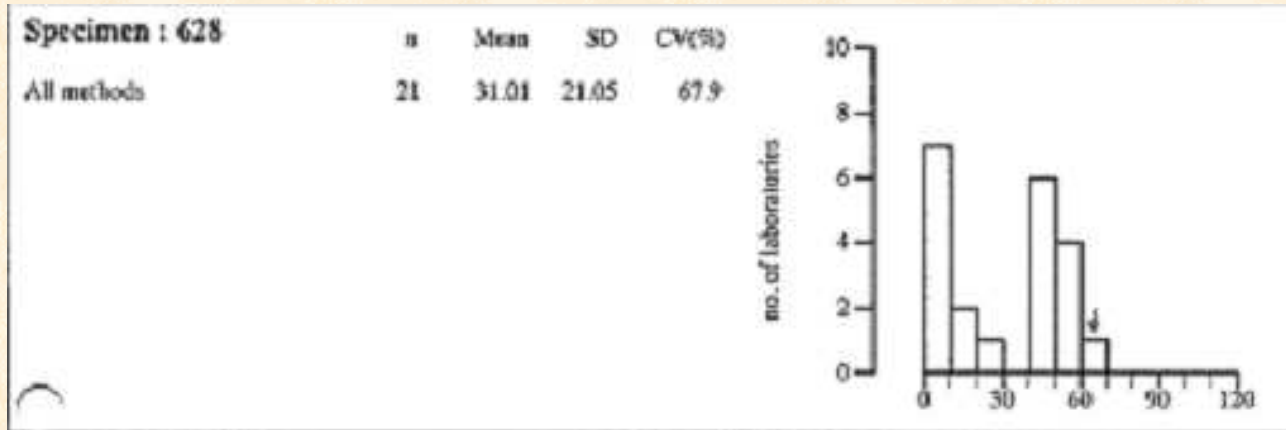


Your result	28.63
Target value (ALTM)	29.65
Your bias (%)	-3.4
Your zonal score	1
ALTM	29.65
Median	29.3
Your method mean	28.63
Absolute range	22.5
to	52.1

# Compte rendu d'un CQ externe

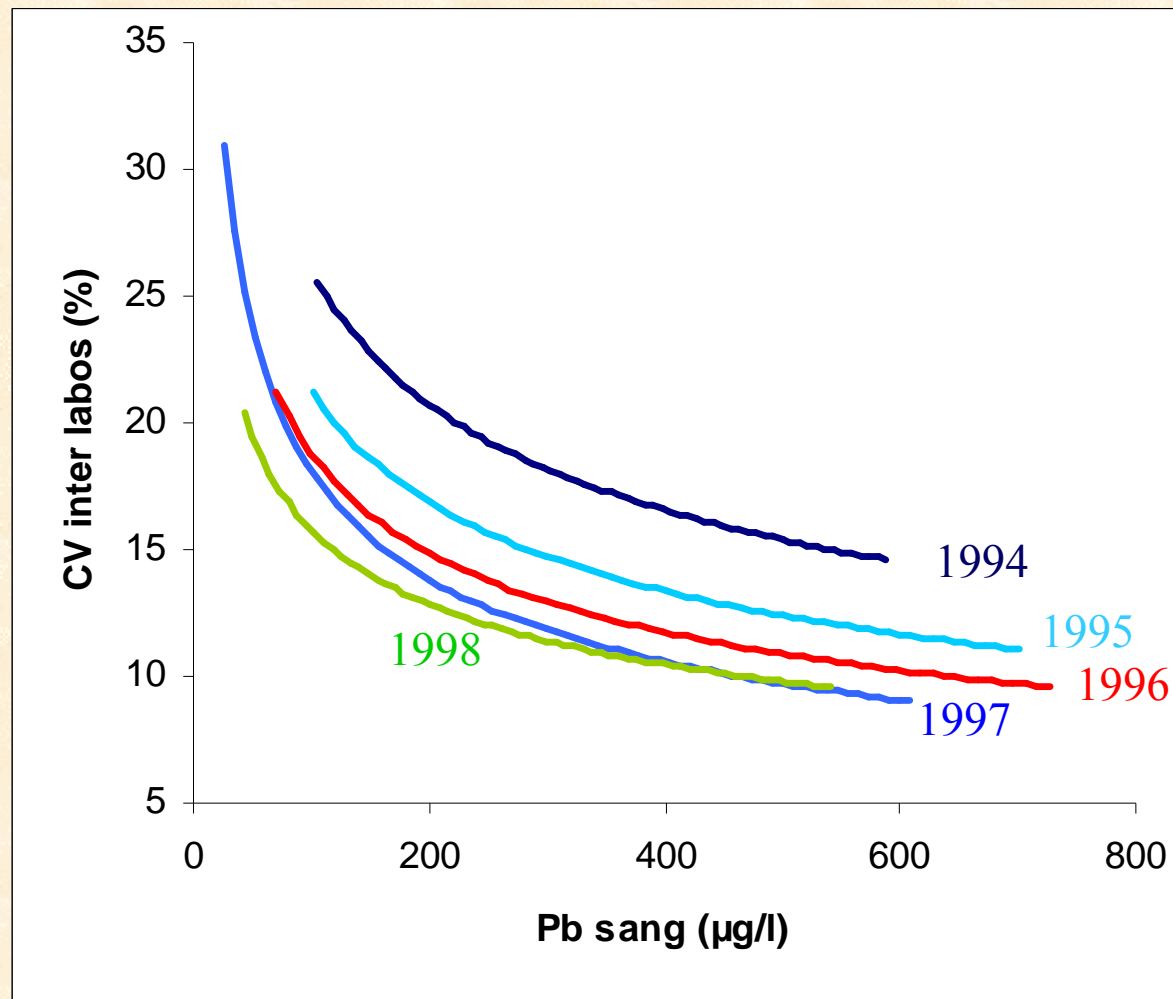
## Exemple répartition non gaussienne

### Quelle est la valeur cible ?



# Amélioration des performances des laboratoires grâce aux circuits inter labos

Exemple du CQ externe national Plomb sanguin :  
évolution des CV inter labos depuis sa mise en place



J. Poupon. Biométrie. In : *Le risque cancérigène du plomb. évaluation en milieux professionnels.*  
Avis d'experts. INRS – EDP Sciences, Paris, 2004, p. 112-129.