

PLAN D'ESSAIS DE COMPARAISONS  
INTERLABORATOIRES ORSTOM

Marc Pansu

198

La détermination d'un plan d'essais comparatifs interlaboratoire dépend du but recherché.

Les essais de l'ISRIC [1] sont conduits pour réduire la variabilité dans les données analytiques et procurer des étalons de référence aux laboratoires.

Ils comportent 10 sols sur lesquels sont effectués 3 groupes d'analyses standards par une cinquantaine de laboratoire. Pour chacune de ces analyses les comparaisons sont effectuées en classant à part les résultats obtenus par la méthode de référence préconisée et les autres résultats.

Chaque groupe d'analyse standard comprend un certain nombre de déterminations élémentaires :

- granulométrie : 3 résultats soit : Argiles %, limons %, sables %.
- pH : 3 résultats = pH eau, pH KCl, pH CaCl<sub>2</sub>.
- Bases échangeables = 4 résultats : K, Na, Ca, Mg.
- Capacité d'échange cationique : 1 résultat.

Chacun des laboratoires ne fournit qu'un seul résultat analytique par détermination élémentaire pour un échantillon. Il envoie donc à l'ISRIC :  $11 \times 10 = 110$  résultats.

Ces résultats sont alors regroupés en une table par détermination soit 11 tables comprenant 10 échantillons et p laboratoires ayant effectué la mesure. Les statistiques employées fournissent une valeur recommandée pour chaque détermination de chaque échantillon avec un intervalle de confiance. Les labos se situant en dehors de l'intervalle sont identifiés. Un test des rangs permet ultérieurement de classer les laboratoires selon le niveau général de leurs résultats pour chaque analyse : acceptables, erreurs systématiques par défaut, erreurs systématiques par excès.

Les essais ISRIC sont donc efficaces pour comparer les résultats d'un grand nombre de laboratoire pour un nombre important d'étalons.

Ils sont différents de l'expérimentation à mettre en place qui comporte seulement deux échantillons et neuf laboratoires.

SUTARNO et STEGER [2] décrivent un plan statistique pour tester la justesse d'une méthode analytique par son application à un matériau de référence certifié dans un programme interlaboratoire. Leur expérience n'est pas non plus applicable dans notre cas où les deux sols ne sont pas actuellement des matériaux de référence mais doivent le devenir.

PINTA [3] décrit les résultats partant sur 13 étalons végétaux pour l'analyse foliaire du CII. Ces résultats sont obtenus pour une moyenne de laboratoires donnant chacun une seule valeur par détermination élémentaire sur un échantillon.

Les essais comparatifs envisagés sont un peu différents de ceux décrits ci-dessus. Ils nécessitent le rappel de deux définitions [4] :

- Répétabilité : différence que l'on peut attendre entre deux déterminations identiques du même laboratoire avec un même opérateur, même appareillage et à des intervalles de temps proches.
- Reproductibilité : différence prévisible entre deux déterminations effectuées par des laboratoires différents (même méthode mais opérateurs et appareillages différents).

En général, l'intervalle de confiance lié à la reproductibilité est supérieur à celui de la répétabilité mais ceci n'est pas forcément vrai. Deux laboratoires peuvent fournir un même résultat moyen mais ce résultat peut être très peu répétable dans l'un et très sûr dans l'autre.

Les tests du CII et de l'ISRIC avec un résultat par détermination ne concernent que la reproductibilité. Il est préférable dans notre cas surtout avec seulement deux niveaux de résultats d'utiliser un plan d'expérience de précision du type British Standard 5497 [5] permettant les tests simultanés de la reproductibilité et des répétabilités. Il faut cependant prendre en compte l'homogénéité des lots d'étalons distribués.

1) on suppose les lots d'étalons homogènes.

Avec 9 laboratoires nous aurons 8 degrés de liberté pour le calcul de la reproductibilité. Si chaque laboratoire effectue  $n$  répétitions par étalon pour une analyse, nous aurons alors  $9n - 9$  ddl pour le calcul de la répétabilité intra soit :

pour $n = 3$	:	18	ddl
$n = 4$	:	27	ddl
$n = 5$	:	36	ddl
;		$n = 7$	: 54 ddl

4 ou 5 répétitions par laboratoire seraient donc suffisantes pour une bonne définition de la valeur de l'étalon. Cependant afin de définir plus précisément la répétabilité de chaque laboratoire je propose 7 répétitions par étalon. On doit entendre par là non pas 7 répétitions de mesure (sur une même solution d'attaque par exemple) mais l'analyse de 7 prélèvements différents d'un même sac étalon.

Rien n'empêche chaque laboratoire de tester la répétition de ses mesures par rapport à son échantillonnage mais il doit fournir pour les tests comparatifs 7 résultats par méthode correspondant aux 7 prélèvements de chaque étalon.

Ce plan très simple suppose pourtant que nous soyons sûrs de l'homogénéité entre sacs étalons. Sinon, nous ne saurons jamais si nous avons testé la reproductibilité des laboratoires ou de l'échantillonnage initial.

Il faut donc, comme dans le cas des essais CII [3] que l'homogénéité soit testée uniquement par le laboratoire qui prépare les étalons. Ce laboratoire aura donc à effectuer  $9 \times 7 = 63$  prélèvements par analyse retenue correspondant aux 9 sacs de chaque laboratoire.

On peut réduire sa charge de travail en diminuant à 4 le nombre de prélèvements. Cependant dans le projet de préparation des échantillons témoins [6], ce n'est pas 9 sacs qui ont été prévus mais 64. Il serait injuste d'imposer 256 prélèvements par analyse au laboratoire préparateur alors que les autres en effectueraient seulement 7. Selon la devise de Dartagnan je propose donc de modifier le plan type British Standard 5497 ci-dessus.

## 2) Aucune hypothèse sur l'homogénéité des lots d'étalons

Nous testerons simultanément deux facteurs contrôlés :

- Les laboratoires (reproductibilité)
- Les lots (sacs d'échantillon)

Chaque laboratoire reçoit 5 sacs de 1 kg par étalon. Chaque analyse portera sur 10 répétitions au total provenant de 2 prélèvements par sac. Les résultats seront fournis sous la forme d'un tableau par détermination élémentaire présenté comme suit :

Laboratoire :  
Détermination

N° de sac	n1	n2	n3	n4	n5
-----					
Répétitions					
-----					
Etalon	1				
T1	2				
-----					
Etalon	1				
T2	2				
-----					

Il est possible mais pas indispensable de joindre aux résultats les paramètres statistiques que chaque laboratoire aura calculé (distributions et analyse de variance échantillonnage/répétitions).

Nous adopterons ce plan pour nos deux futurs étalons T1 et T2 ORSTOM alors que le premier plan conviendra pour les prises analytiques dans lequel l'échantillonnage au partiteur Retsch est plus élaboré [6] ou pour l'étalon de l'ISRIC dans lequel l'homogénéité a été testée.

Le premier plan conviendra également si un deuxième essai comparatif est effectué par la suite après discussions des résultats du premier en liaison avec l'amélioration des méthodes et dans l'hypothèse où les lots auront été trouvés homogènes.

## Références Bibliographiques

---

- 1) L. K. PLEIJSIER 1986, The laboratory Methods and Data Exchange Programme : Interim Report on the Exchange Round 86 - 1
- 2) SUTARNO R., STEGER H. F. 1985, Validation of accuracy by interlaboratory programme, Talanta, 32, 11, 1088 - 1091
- 3) PINTA M. et C.I.I. 1975, Etalons végétaux pour l'analyse foliaire, Analusis, 3, 6, 345 - 353
- 4) CAULCUTT R., BODDY R. 1983, statistics for analytical chemists, Chapman and Hall, 253 p.
- 5) BS 5497. 1979, Precision of test methods, Part 1, Guide to the determination of repeatability and reproducibility of a standard test method, British Standards Institute.
- 6) PELLOUX P. 1987, Echantillons témoins de sols communs aux neuf laboratoires ORSTOM, rapport interne ORSTOM.