

Diplôme : BTSA Anabiotec

**Module : M 53
L'analyse**

**Objectif général du module :
Analyser les différentes étapes de l'analyse en vue de son
optimisation, dans le respect des textes normatifs et
réglementaires**

Indications de contenus, commentaires,
recommandations pédagogiques

Objectif 1 : Distinguer les différents types de méthode d'analyse

Objectif 1-1. Différencier les types de méthode selon leurs appellations, leurs principes et leurs domaines d'application

Les méthodes d'analyse peuvent être classées selon des critères différents :

- leur statut selon le *Codex alimentarius* : les méthodes de référence (de types 1 et 2), les méthodes de routine (de types 3 et 4)
- leur nature : quantitative, semi-quantitative, qualitative, compétitive
- leur domaine : physique, chimique, biologique...

Objectif 1.2. Raisonner les critères de choix des méthodes

Il s'agit, à partir de différents critères, de choisir la méthode d'analyse la mieux adaptée à l'objectif fixé. Ces critères sont les suivants :

- le principe :

l'étude fondamentale du principe permet d'estimer le niveau de corrélation technologique, c'est-à-dire d'évaluer la pertinence de l'analyse par rapport à l'objectif recherché (ex. : dans le cadre de la fabrication fromagère, il est nécessaire de connaître la concentration en protéines coagulables, ce qui justifie le choix de la méthode au noir amido pour le dosage de l'azote dans le lait ; par contre, la méthode Kjeldhal, qui dose l'azote total n'est pas adaptée à cet objectif ;

- l'aspect pratique : rapidité, délai de réponse, fiabilité, stabilité des réactifs, technicité, confort, encombrement,

lourdeur... ;

- les aspects analytiques : précision, seuils de détermination, sensibilité, calibrage, étalonnage ;
- les aspects économiques : investissement (amortissements), consommables de base et spécifiques, personnel, maintenance.

Objectif 2 : Raisonner les différentes étapes d'une analyse

A partir d'exemples, il s'agit de montrer que chacune des étapes d'une analyse conditionne la qualité du résultat final. Chaque étape peut en effet être réalisée selon des modalités différentes qu'il convient de choisir en fonction de l'objectif. Ce choix peut se faire grâce à la consultation de données bibliographiques et/ou des essais expérimentaux.

Objectif 2.1 : Distinguer les étapes pré-analytiques, analytiques et post-analytiques pour gérer la manipulation dans l'espace de travail et le temps

Les étapes analytiques correspondent aux dosages proprement dits, les étapes pré-analytiques concernent le prélèvement, le conditionnement, le stockage et la préparation des échantillons, les étapes post-analytiques consistent en la récupération, l'analyse, le traitement et l'interprétation des résultats.

Il s'agit d'aboutir à l'élaboration d'un protocole complet intégrant ces trois étapes.

Objectif 2.2 : Raisonner le choix du matériel en fonction de la méthode

Le choix du matériel doit être raisonné en fonction des différentes contraintes du laboratoire (locaux, équipements...) et de l'objectif à atteindre. Il prend en compte en particulier les critères métrologiques.

Objectif 2.3 : Décrire les principes des techniques de prélèvement dans le cadre d'un échantillonnage

L'échantillon résulte du prélèvement d'un ensemble d'individus d'une population. Cet échantillon doit être représentatif de la population.

Il faut raisonner à la fois la réalisation de l'échantillonnage et la technique de prélèvement, à l'aide en particulier des normes existantes.

Objectif 2.4 : Pratiquer différentes méthodes de prélèvement et de préparation des échantillons en fonction de la matrice et de la mesure à effectuer

Pour le prélèvement et la préparation de l'échantillon, il faut insister sur la méthode de prélèvement, l'asepsie éventuelle, le conditionnement, les traitements physiques et chimiques de l'échantillon...

Assurer la traçabilité de tous les éléments intervenant dans l'analyse (échantillon, consommables, personnel, matériel...).

Objectif 3 : Raisonner la mise en œuvre des contrôles intra-analytiques

Les différentes étapes (pré-analytique, analytique, post-analytique) d'une analyse doivent faire l'objet d'un contrôle permettant d'en estimer la qualité et d'en garantir le résultat.

L'ensemble de ces contrôles doit permettre d'associer systématiquement une incertitude à tout résultat.

Objectif 3.1 : Justifier le mode de réalisation et d'utilisation des différents témoins d'une analyse

Il s'agit de montrer que chaque étape analytique nécessite l'utilisation de différents types de témoins et une analyse en double au moins de chaque individu (sauf cas particulier). Cela doit permettre une interprétation statistique et scientifique des résultats.

Les différents types de témoins peuvent être : étalon, matériaux de référence certifiés ou non, blancs, témoins positifs et négatifs...

Objectif 3.2. : Utiliser la métrologie pour maîtriser la qualité de l'analyse

Présenter les principes généraux de la métrologie.

Les objectifs de la métrologie sont à décrire et à intégrer autant que possible dans les travaux pratiques : étalonnage, calibrage, vérification, à appliquer aux instruments et matériels de pesée, de dosage volumétrique, de mesure de température.

Objectif 4 : Mettre en oeuvre une démarche statistique pour analyser des résultats

Le tableur informatique et la calculatrice sont des outils indispensables à la fois pour introduire les nouvelles notions mais aussi pour traiter les exemples d'application. En particulier certains logiciels constitués de macro instructions d'un tableur sont des outils efficaces.

Objectif 41 : Mesurer la variabilité de résultats à l'aide de tests statistiques appropriés

- Maîtriser la variabilité d'une production, intervalle de confiance d'une variance, conformité d'une variance.

L'intervalle de confiance et le test de conformité sont construits à partir de la variable aléatoire

$$\frac{n\hat{s}}{\sigma}$$

On veille à attirer

l'attention sur la non symétrie de cet intervalle.

Objectif 42 : Maîtriser différentes méthodes statistiques pour comparer des séries de mesures

- Comparer deux méthodes d'analyse d'échantillons par paires : test non paramétrique dit test des signes.

Les étudiants doivent être capables d'identifier une situation conduisant à ces types de test. Pour le premier test, la normalité de la variable « différence des mesures » est nécessaire.

Dans le cas d'échantillons de petite taille ou lorsque la normalité est discutable, le test des signes est privilégié. La variable de décision associée à ce test est distribuée suivant une loi binomiale de paramètre $p=1/2$. La méthode utilisée dans le test des signes peut être utilisée dans le cas de situations qualitatives binaires.

- Suivre la fabrication à l'aide d'une carte de contrôle de la moyenne.

Les cartes de contrôles sont associées à un test de conformité de moyenne. Pour un risque de 0,05, respectivement de 0,01, les bornes de l'intervalle d'acceptation de la conformité sont définies comme les limites inférieures et supérieures de surveillance, respectivement comme limites inférieures et supérieures de contrôle. Lorsque les moyennes sont extérieures à ces intervalles, dans le premier cas la fabrication est soumise à une surveillance, dans le second cas, elle entraîne une correction.

Objectif 43 : Choisir une méthode adaptée dans une problématique de comparaison de résultats

- Comparer deux caractères dans le cas d'échantillons indépendants, test non paramétrique de Mann-Whitney.

Il s'agit d'un test de comparaison de deux méthodes de mesure. Ce test repose sur le fait que l'on mélange les deux séries de valeurs et que l'on ordonne le tout par valeurs croissantes. On identifie alors les rangs des individus du premier groupe et on calcule la somme des rangs de ces individus.

- Etudier la corrélation entre deux variables quantitatives.

Pour le test du coefficient de corrélation, la normalité des deux variables considérées est nécessaire.

Lorsque la normalité est discutable, le test du coefficient des rangs de Spearman est privilégié

L'ajustement linéaire permet de comparer deux méthodes, une dite de référence et une dite alternative.

Le coefficient de détermination est présenté comme le rapport de la variance du modèle à la variance totale.

- Comparer deux coefficients de corrélation.

Cette méthode est utilisée dans la comparaison entre laboratoires.

Objectif 44 : Interpréter des essais inter laboratoires

- Maîtriser la variabilité des mesures inter laboratoires : Analyse de la variance à un facteur.

On identifie la variance intra échantillons (variance résiduelle) dans le cas de comparaison de laboratoires comme la variance de répétabilité et la variance inter échantillons (variance factorielle) comme la variance inter laboratoire. On suppose que les conditions de répétabilité sont respectées dans chaque laboratoire, ce qui se traduit statistiquement par la condition d'homoscédasticité. La variance intra laboratoire, variance de répétabilité, est la moyenne arithmétique des variances dans chaque laboratoire. La variance totale, usuellement nommée variance de reproductibilité est la somme de la variance intra laboratoire et la variance inter laboratoires.

Objectif 4.5 : Repérer des résultats aberrants

- Repérer les valeurs aberrantes, test de Dixon.

Ce test permet d'écarter des valeurs aberrantes. On traitera le cas d'une seule valeur aberrante ou de plusieurs.

Les comparaisons de méthodes fournissent des situations intéressantes pouvant être traitées en pluridisciplinarité.

L'utilisation de modèles d'ajustement peut être validée par des tests. En particulier la nullité de l'ordonnée à l'origine peut déboucher sur le calibrage d'un instrument de mesure (PH mètre) et sur un modèle de type $y=x$.

Les problèmes de répétabilité et de reproductibilité sont abordés en pluridisciplinarité. Ils permettent de mettre en œuvre des tests de conformité d'une variance, de comparaison de moyennes sur des échantillons appariés et d'analyse de variance.