

Essais interlaboratoires

**Mesures de l'Aw sur des gelées
Mesure d'un pH sur du salami**

Circuit janvier-février 2007

L'ifip (institut d la filière porcine)) a organisé en janvier-février 2007 un circuit interlaboratoires, sur :

- la mesure de l'Aw de gélatines salées et d'un salami
- la mesure du pH sur un salami

15 laboratoires ont participé à ce circuit, 16 laboratoires ont fourni les résultats.

1. Échantillons soumis à analyses

7 lots d'échantillons de gelées ont été fabriqués au CTSCCV. Pour une valeurs d'Aw 2 échantillons du même lot (échantillons 3) ont été envoyés à chacun des laboratoires. Un huitième échantillon : salami du commerce homogénéisé était joint au colis.

Chaque laboratoire a donc reçu 8 échantillons codés, d'environ 120 ml chacun, à analyser. Les codes des échantillons sont intégrés aux tableaux des résultats.

Pour les lots les 3 et 7 résultats ont été traités comme 1 même échantillon pour chaque laboratoires. Vos n° d'échantillons sauf pour le salami figurent dans les tableaux de résultats.

L'homogénéité a été testée pour les 8 lots à partir de 10 échantillons prélevés au hasard dans chaque série de pots prêts à être envoyés.en suivant la procédure décrite dans le document ISO/DIS 13528. Le tests d'homogénéité en suivant le document ISO/DIS 13528 sont satisfaisants.

Tableau 1. : test d'homogénéité

lot 1			lot 2			lot 3		
Ech	résultat 1	résultat 2	Ech.	Résultat 1	Résultat 2	Ech.	Résultat 1	Résultat 2
1	0,927	0,927	1	0,947	0,946	1	0,961	0,960
2	0,928	0,927	2	0,944	0,943	2	0,961	0,961
3	0,926	0,925	3	0,944	0,945	3	0,959	0,960
4	0,927	0,928	4	0,946	0,945	4	0,960	0,960
5	0,929	0,928	5	0,946	0,944	5	0,960	0,960
6	0,928	0,926	6	0,946	0,944	6	0,960	0,960
7	0,927	0,926	7	0,945	0,943	7	0,960	0,959
8	0,926	0,924	8	0,944	0,945	8	0,960	0,960
9	0,927	0,928	9	0,946	0,943	9	0,962	0,961
10	0,926	0,926		0,946	0,943		0,963	0,960
Evaluation de l'homogénéité : satisfaisante			Evaluation de l'homogénéité satisfaisante			Evaluation de l'homogénéité satisfaisante		

lot 4			lot 5			lot 6		
Ech	résultat 1	résultat 2	Ech.	Résultat 1	Résultat 2	Ech.	Résultat 1	Résultat 2
1	0,975	0,975	1	0,980	0,980	1	0,940	0,940
2	0,975	0,975	2	0,978	0,980	2	0,939	0,937
3	0,975	0,976	3	0,978	0,979	3	0,938	0,937
4	0,977	0,975	4	0,977	0,979	4	0,940	0,939
5	0,974	0,974	5	0,979	0,980	5	0,940	0,939
6	0,974	0,974	6	0,979	0,980	6	0,940	0,938
7	0,973	0,973	7	0,978	0,979	7	0,938	0,939
8	0,973	0,974	8	0,978	0,979	8	0,940	0,938
9	0,974	0,974	9	0,979	0,980	9	0,938	0,938
10	0,974	0,974	1	0,978	0,979	10	0,938	0,939

Evaluation de l'homogénéité : satisfaisante	Evaluation de l'homogénéité satisfaisante	Evaluation de l'homogénéité satisfaisante
---	---	---

lot 8 salami aw		
Ech	résultat 1	résultat 2
1	0,936	0,936
2	0,936	0,934
3	0,932	0,933
4	0,932	0,934
5	0,933	0,932
6	0,933	0,936
7	0,936	0,934
8	0,936	0,934
9	0,934	0,936
10	0,934	0,936
Evaluation de l'homogénéité : satisfaisante		

2. Calendrier

- | | |
|---------------------------------|---------------------|
| - préparation des échantillons | 2 et 3 janvier 2007 |
| - contrôles des échantillons | 4 et 5 janvier 2007 |
| - distribution des échantillons | 8 janvier 2007 |
| - délai pour les réponses | 10 février 2007 |

3. Analyses

Les participants ont mesuré l'Aw et le pH en appliquant la procédure habituelle du laboratoire. Afin d'avoir des résultats comparables, un questionnaire a été envoyé avec les échantillons. Les principales caractéristiques des modes opératoires utilisés figurent en annexe.

4. Traitement et présentation des résultats

4.1. Saisies des résultats

Un code numérique est attribué à chacun des laboratoires. Leurs résultats sont ensuite saisis et les résultats pris en compte sont joints en annexes. Les laboratoires sont identifiés par leur code numérique. Les échantillons codifiés pour éviter les collusions sont attribués dans les différents lots ils sont reportés dans les tableaux.

4.2. Statistiques

Les statistiques sont celles prévues dans la de norme afnor ISO 13528 : méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires. Les "statistiques robustes" sont celles décrites dans l'annexe C dans la norme afnor ISO13528.

4.2.1. Moyenne robuste x^* , et écart-type robuste s^*

Ils sont estimés par l'algorithme A qui donne des valeurs robustes de la moyenne et de l'écart-type des données auxquelles il s'applique.

Remarque : L'adjectif "robuste" qualifie l'algorithme d'estimation et non pas l'estimation qu'il produit. Ainsi les termes "moyenne robuste" et "écart-type robuste" sont les estimations moyennes de la moyenne de la population ou de l'écart-type de la population, calculés par un algorithme robuste.

4.2.3. Détermination de la valeur assignée et de son incertitude-type

Pour déterminer la valeur assignée de la moyenne, nous avons retenu la valeur consensuelle des laboratoires participants, c'est à dire la moyenne robuste x^* comme définie au § 4.2.1. C'est cette valeur qui est prise pour caractériser les différentes séries d'échantillons.

L'incertitude-type u_x de la valeur assignée est estimée par la formule :

$$u_x = 1,23 \times s^* / \sqrt{p}$$

où

s^* l'écart-type robuste défini au § 4.2.1

p le nombre de laboratoires participants.

4.2.4. Détermination de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude

Pour estimer cet écart-type, nous avons retenu la détermination à partir des données obtenues dans le présent circuit des laboratoires participants, c'est-à-dire l'écart-type robuste s^* comme défini au § 4.2.1.

4.2.5. Statistiques de performance : z-score

Le z-score est un indicateur de performance des laboratoires. Il fournit au laboratoire un bon indicateur de sa compétence analytique.

Le score z est calculé ainsi : $z = (x - x^*) / s^*$

où

s^* est l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude.

L'interprétation usuelle des z-scores est la suivante :

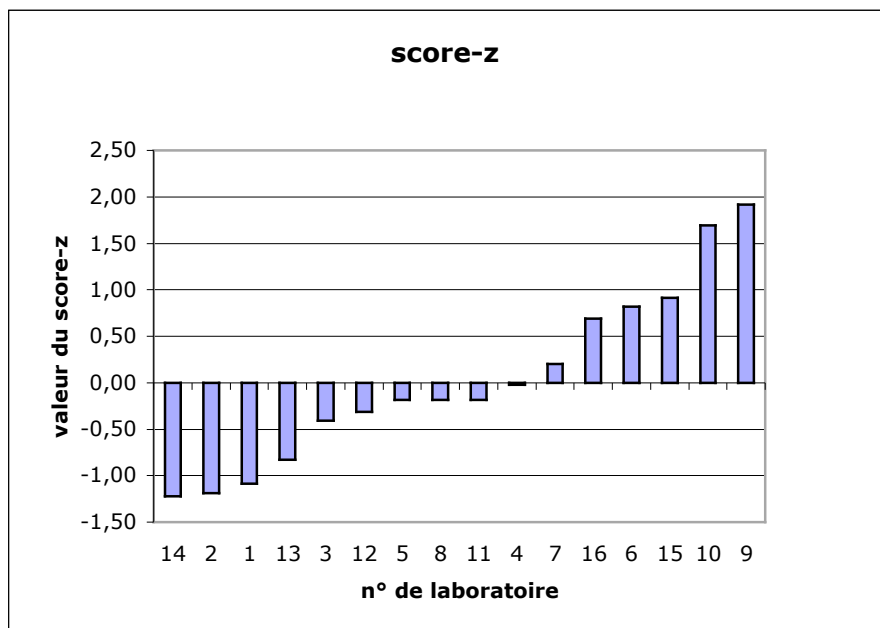
$ z < 1$	bon
$1 < z < 2$	satisfaisant
$2 < z < 3$	à surveiller
$3 < z $	non-satisfaisant

Les résultats des z-scores figurent dans les tableaux suivant.

échantillon 1

moyenne robuste **0,921**
écart type robuste **0,015**

n° de l'échantillon reçu au laboratoire	Laboratoire	aw moyenne	score z
8116	14	0,902	-1,22
9105	2	0,903	-1,19
1139	1	0,904	-1,09
1027	13	0,908	-0,83
9123	3	0,915	-0,41
1228	12	0,916	-0,31
9113	5	0,918	-0,18
7101	8	0,918	-0,18
1217	11	0,918	-0,18
8110	4	0,921	-0,02
1059	7	0,924	0,20
9104	16	0,932	0,69
8101	6	0,934	0,82
7116	15	0,935	0,92
1038	10	0,947	1,69
7110	9	0,951	1,92

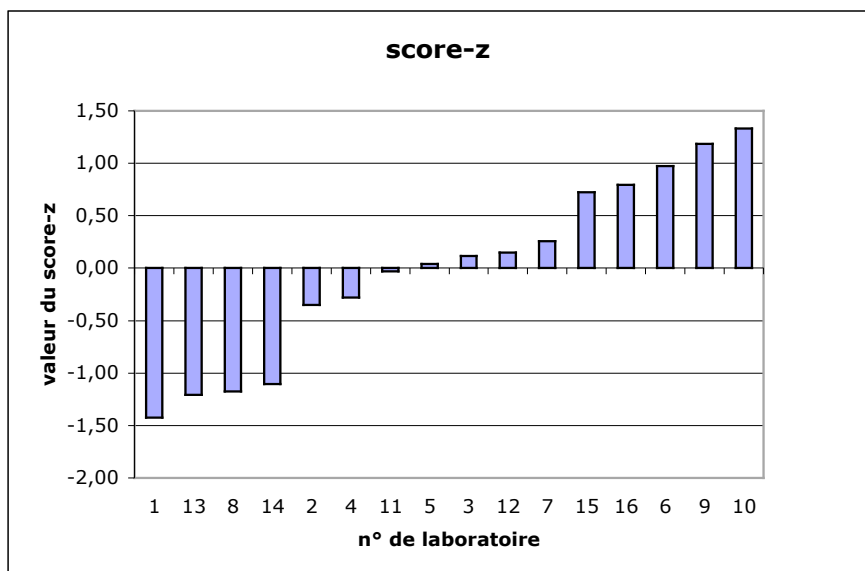


Score z supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0 : le résultats doit être considéré comme donnant un "signal d'action". Score z supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0, doit être considéré comme donnant un "signal d'avertissement" (norme NF ISO 13528)

échantillon 2

moyenne robuste **0,937**
écart type robuste **0,014**

n° de l'échantillon reçu au laboratoire	Laboratoire	aw moyenne	score z
2139	1	0,918	-1,42
2059	13	0,921	-1,21
3227	8	0,921	-1,17
7201	14	0,922	-1,10
7216	2	0,933	-0,35
9223	4	0,934	-0,28
8201	11	0,937	-0,03
2038	5	0,938	0,04
2128	3	0,939	0,11
8216	12	0,940	0,15
2217	7	0,941	0,26
2117	15	0,948	0,72
8210	16	0,949	0,79
2228	6	0,951	0,97
2027	9	0,954	1,19
2239	10	0,956	1,33

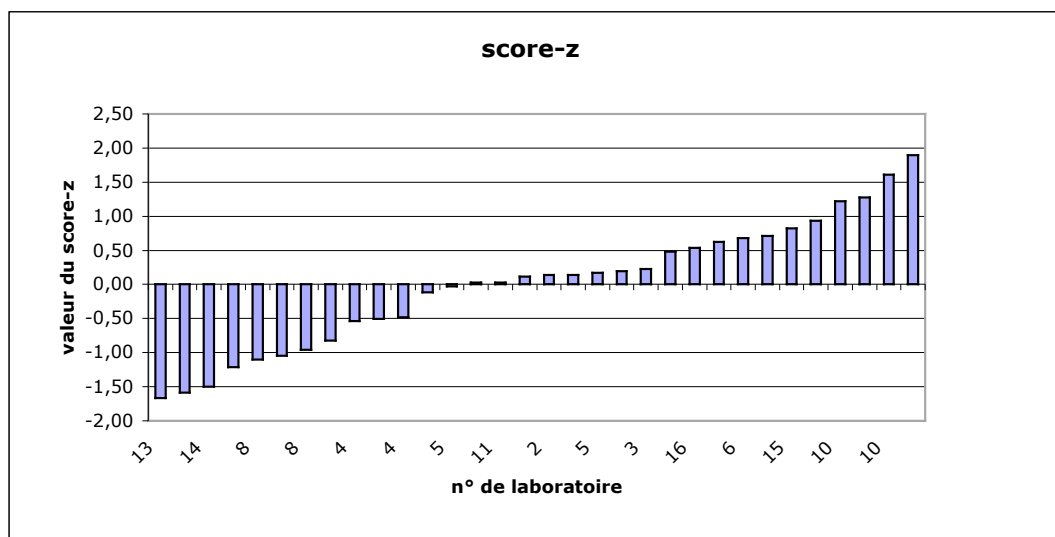


Score z supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0 : le résultats doit être considéré comme donnant un "signal d'action". Score z supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0, doit être considéré comme donnant un "signal d'avertissement" (norme NF ISO 13528)

échantillon 3 : échantillon doublé

moyenne robuste 0,956
écart type robuste 0,018

n° de l'échantillon reçu au laboratoire	Laboratoire	aw moyenne	score z	n° de l'échantillon reçu au laboratoire	Laboratoire	aw moyenne	score z
3129	13	0,926	-1,67	3058	2	0,958	0,14
8316	13	0,928	-1,58	7301	7	0,958	0,14
3238	14	0,929	-1,50	3128	5	0,959	0,17
3117	1	0,934	-1,22	9301	12	0,959	0,20
7210	8	0,936	-1,10	7310	3	0,960	0,23
7614	11	0,937	-1,05	3337	16	0,964	0,48
3139	8	0,939	-0,96	8310	16	0,965	0,54
7316	1	0,941	-0,82	3038	3	0,967	0,62
3218	4	0,946	-0,54	7401	6	0,968	0,68
7313	14	0,947	-0,51	3059	6	0,968	0,71
8310	4	0,947	-0,48	7301	15	0,970	0,82
3027	12	0,954	-0,11	8316	15	0,972	0,93
3037	5	0,955	-0,03	3027	10	0,977	1,22
8301	2	0,956	0,03	7316	9	0,978	1,27
3217	11	0,956	0,03	9310	10	0,984	1,61
8323	7	0,958	0,11	3118	9	0,989	1,90

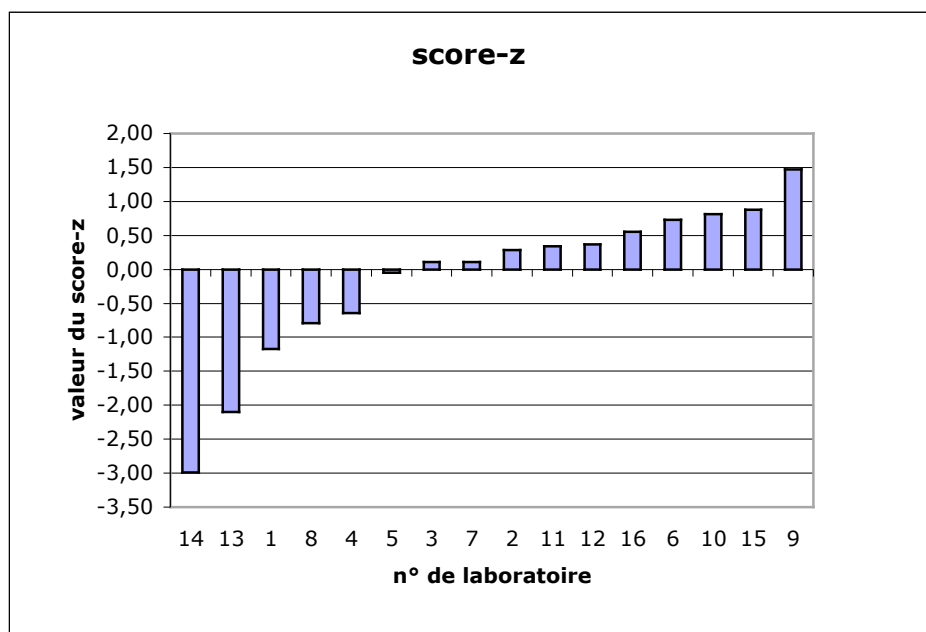


Score z supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0 : le résultats doit être considéré comme donnant un "signal d'action". Score z supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0, doit être considéré comme donnant un "signal d'avertissement" (norme NF ISO 13528)

échnatillon 4

moyenne robuste **0,970**
écart type robuste **0,017**

n° de l'échantillon reçu au laboratoire	Laboratoire	aw moyenne	score z
4228	14	0,920	-2,99
8416	13	0,935	-2,10
4038	1	0,950	-1,17
4027	8	0,957	-0,79
9413	4	0,959	-0,64
9423	5	0,969	-0,05
8401	3	0,972	0,10
8406	7	0,972	0,10
4015	2	0,975	0,28
4128	11	0,976	0,34
7416	12	0,976	0,37
4059	16	0,979	0,55
7410	6	0,982	0,73
4217	10	0,984	0,82
4139	15	0,985	0,88
4239	9	0,995	1,47



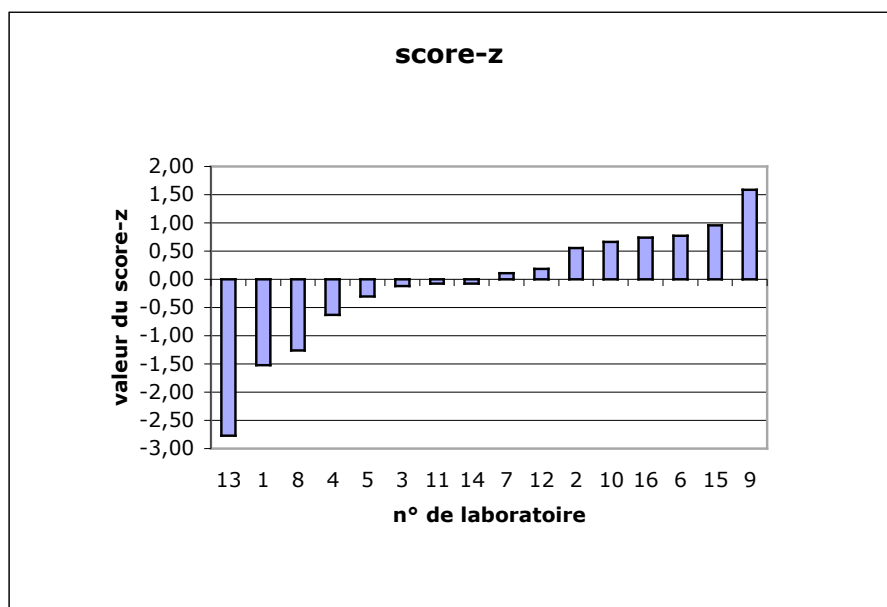
Score z supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0 : le résultats doit être considéré comme donnant un "signal d'action". Score z supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0, doit être considéré comme donnant un "signal d'avertissement" (norme NF ISO 13528)

échantillon 5

moyenne robuste **0,976**

écart type robuste **0,014**

n° de l'échantillon reçu au laboratoire	Laboratoire	aw moyenne	score z
5217	13	0,938	-2,77
5034	1	0,955	-1,52
8511	8	0,959	-1,26
5027	4	0,967	-0,63
5237	5	0,972	-0,30
9504	3	0,974	-0,11
7513	11	0,975	-0,08
5523	14	0,975	-0,08
5228	7	0,977	0,11
8501	12	0,978	0,18
5139	2	0,983	0,55
5123	10	0,985	0,66
5787	16	0,986	0,73
5516	6	0,986	0,77
5128	15	0,989	0,96
7501	9	0,997	1,58



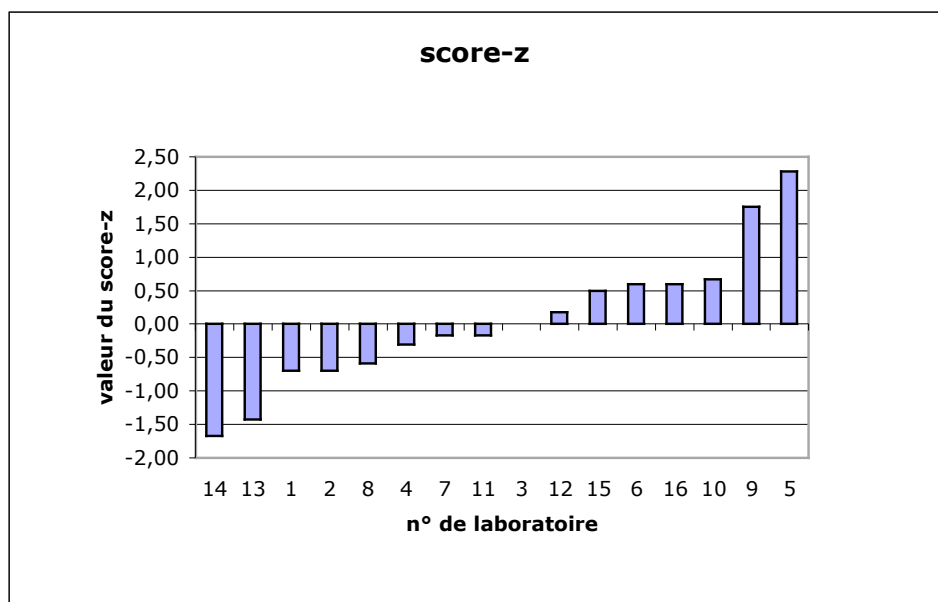
Score z supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0 : le résultats doit être considéré comme donnant un "signal d'action". Score z supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0, doit être considéré comme donnant un "signal d'avertissement" (norme NF ISO 13528)

échantillon 6

moyenne robuste : 0,936

écart type robus 0,014

n° de l'échantillon reçu au laboratoire	Laboratoire	aw moyenne	score z
7601	14	0,912	-1,67
6128	13	0,916	-1,43
8610	1	0,926	-0,69
6117	2	0,926	-0,69
6228	8	0,928	-0,59
8616	4	0,932	-0,31
8601	7	0,934	-0,17
6217	11	0,934	-0,17
9604	3	0,936	0,01
6613	12	0,939	0,18
6239	15	0,943	0,50
6027	6	0,945	0,60
7610	16	0,945	0,60
6038	10	0,946	0,67
6059	9	0,961	1,75
9404	5	0,969	2,28



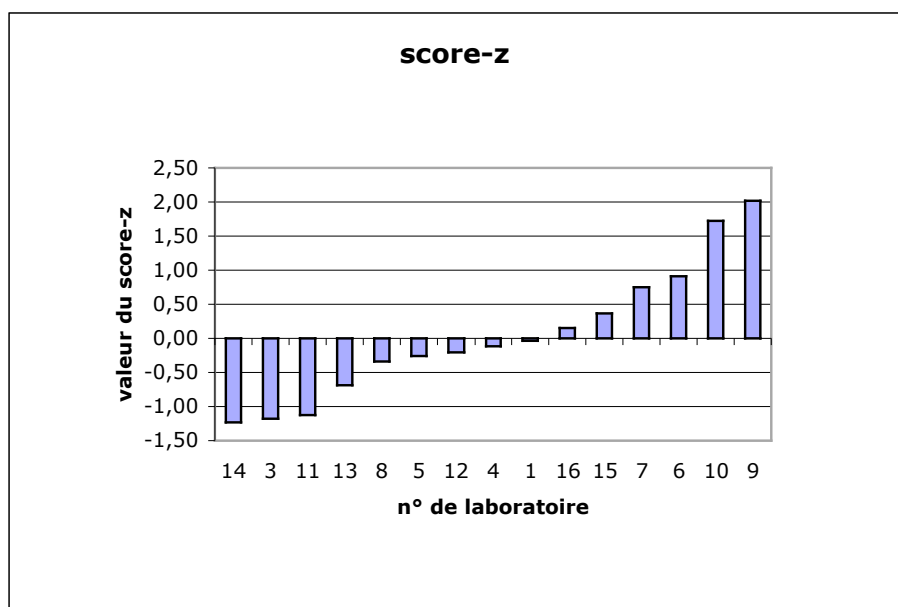
Score z supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0 : le résultats doit être considéré comme donnant un "signal d'action". Score z supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0, doit être considéré comme donnant un "signal d'avertissement" (norme NF ISO 13528)

échantillon 8

moyenne robuste : 0,918

écart type robuste : 0,018

Laboratoire	aw moyenne	score z
14	0,895	-1,23
3	0,896	-1,18
11	0,897	-1,12
13	0,905	-0,69
8	0,912	-0,34
5	0,913	-0,26
12	0,914	-0,20
4	0,916	-0,12
1	0,917	-0,04
16	0,921	0,15
15	0,925	0,37
7	0,932	0,75
6	0,935	0,91
10	0,950	1,72
9	0,955	2,02

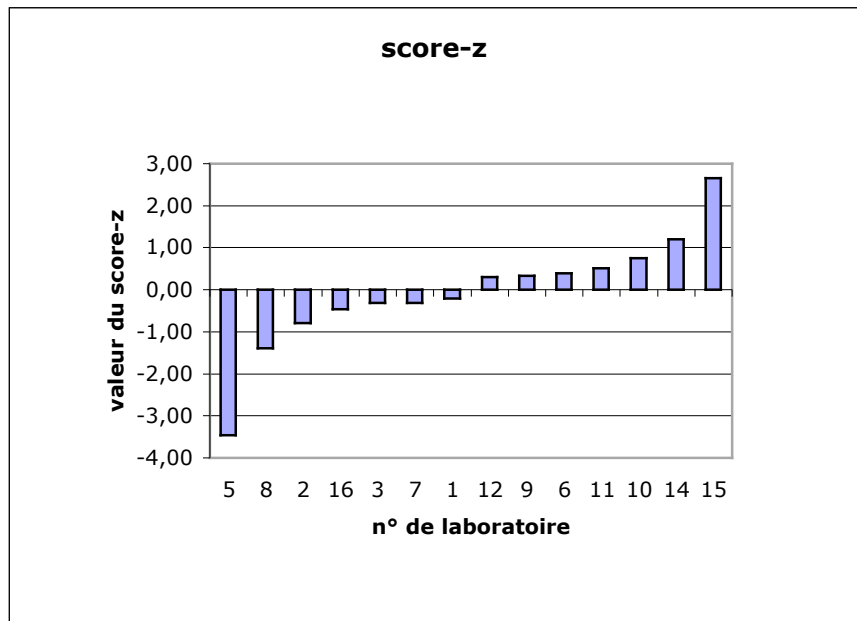


Score z supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0 : le résultats doit être considéré comme donnant un "signal d'action". Score z supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0, doit être considéré comme donnant un "signal d'avertissement" (norme NF ISO 13528)

pH - échantillon n° 8

moyenne robuste **4,734**
écart type robuste **0,168**

Laboratoire	moyenne pH	score z
5	4,150	-3,47
8	4,500	-1,39
2	4,600	-0,79
16	4,655	-0,47
3	4,680	-0,32
7	4,680	-0,32
1	4,700	-0,20
12	4,785	0,30
9	4,790	0,33
6	4,800	0,39
11	4,820	0,51
10	4,860	0,75
14	4,935	1,19
15	5,180	2,65



Score z supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0 : le résultats doit être considéré comme donnant un "signal d'action". Score z supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0, doit être considéré comme donnant un "signal d'avertissement" (norme NF ISO 13528)

Annexe

Méthode de mesures

laboratoire	principe	appareil	vérification				appareil thermostaté
			fréquence	méthode	date dernière vérification	gamme	
1	capteur d'humidité capacitif	Testo 650	annuelle	étalonnage dans un générateur d'humidité sous accréditation Cofrac	23/01/07	11,3 % HR à 75,3% HR avec courbe d'extrapolation	non
2	impédance	Novasina Themoconstanter TH200	annuelle / avant chaque série	solutions salines saturées	annuelle : 24/05/06	0,53 - 0,75 - 0,90 - 0,98	oui
3	humidité relative	Aw mètre NAGY AQS-2	avant chaque série	solution témoin sur lit de celite	19/01/07 et 22/01/07	témoin 90%	non
4		Aw mètre Precisa	mensuelle	passage de poudres étalons	dec- 2006	0,600 à 0,980	oui
5	point de rosée	FA-ST1 - GBX	régulière	solution de sels saturés			oui
6	point de rosée	Aqualab CX II	journalière	passage d'un sel à 0,760 et eau (1,000)	18/01/07	0,760 - 1,000 (±0,003)	oui
7	variation de la conductivité d'un électrolyte en fonction de la pression en vapeur d'eau	Aw-SPRINT - Novasina	à chaque utilisation et trimestrielle	étalons certifiés	jan-07	0,11-0,33-0,53-0,75-0,90-0,98	oui
8	point de rosée	HygroPALM Aw1 - Rotronic	annuelle (étalonnage usine)		jan-06	10 % HR à 80% HR	non
9	point de rosée	Testo 650 hygromètre à miroirs		par le constructeur	13/02/02		non
10	point de rosée	aqualab type TE	mensuelle	gamme étalon	12/01/07	0,760 - 0984	oui
11	point de rosée	FA-ST1 - GBX	annuelle	calibration en 3 points	4/12/06	NaCl, K2SO4, K2CO3	oui
12	point de rosée	Aqualab TE	annuelle	vérification de la linéarité à l'aide de solutions salines standardisées	oct-2006	0,760 à 1,000	oui
13	point de rosée	FA-ST1 - GBX	à chaque utilisation		19/01/07	0,925	non
14	point de condensation	Fastlab - GBX	à chaque utilisation	calibration MGCl2 et NaCl	17/01/07	0,328 et 0,753	non
15	point de rosée	FA-st/1 GBX Scientific Instruments	à chaque allumage	calibration sur sel saturé	9/01/07	0,975 et fonction des échantillons 0,755/0,331	non
16	point de rosée	aqua lab CX-2	avant chaque série	étalonnage : fréquence variable, vérification de l'appareil avec 2 sels encadrans les Aw théoriques des échantillons à mesurer	11/01/07	0,760 - 1,000	oui

remarque laboratoire6 : le jour des mesures sel à 0,760 obtenu à 0,763, eau à 1,000 obtenue à 1,002

Echantillon

laboratoire	quantité analysée	température stockage	température stockage entre les répétitions	temps entre 2 répétitions	temps de lecture	préparation des échantillons	température ambiante	date d'analyses
1	2 cuillères à café	+ 4°C	+ 4°C	2 jours	déterminé par l'appareil	sans homogénéisation	22,5 °C	17/01/07 et 19/01/07
2	plus que 2 cuillères à café	2°C - 4°C	2°C - 4°C	1 h	± 2 h	prélèvement à l'emporte pièce dans une tranche centrale	22,5°C	11/01/07 au 18/01/07
3	1 cuillère à café	+4°C±2°C	température ambiante	30'	30'	broyage	25,5°C	19/01/07 et 22/01/07
4	1 cuillère à café	20°C	20°C	1 h	45' à 1 h	homogénéisation à la spatule	23 °C	30/01/07
5	2 cuillères à café	chambre froide	température ambiante				20°C environ	23/01/07
6	1 cuillère à café	+ 2°C	+ 25°C	moins de 5'	4' environ	homogénéisation à la spatule	21,8°C	18/01/07
7	2 cuillères à café	+ 4°C	+ 20°C	24 h	jusqu'à l'équilibre	découpe au couteau	18,5°C	22/01/07 et 23/01/07
8	plus que 2 cuillères à café	+ 4°C	température ambiante	20'	30'	homogénéisation	20°C	10/01/07 au 12/01/07
9	2 cuillère à café	< 4°C	+ 20°C	15' environ	10' environ	homogénéisation à la spatule	22°C	18/01/07
10	1 cuillère à café	+ 4°C	+ 24°C	3' à 5'	3' à 5'	découpe d'une tranche au couteau	24°C	12/07/01
11	2 cuillère à café	+ 5°C	+ 20°C	15'	7' à 15'	homogénéisation mécanique	20°C	29/01/07
12	1 cuillère à café	0°C à 3°C	20°C ± 2°C	10' à 15'	5'	broyage	20°C ± 2°C	12/01/07 au 15/01/07
13	plus que 2 cuillères à café	+ 5°C	+ 20°C	1'	6'	homogénéisation	20°C	19/01/07
14	1 cuillère à café	+ 3°C	température ambiante	3'	3'	homogénéisation		17/01/07
15	1 cuillère à café	+ 4°C	+ 22°C	1 h environ	6' en moyenne	sans homogénéisation : cœur de l'échantillon mis en cupule	22°C	9/01/07
16	2 cuillères à café	+ 4°C	température ambiante	quelques minutes	quelques minutes	homogénéisation au presse ail	21°C	11/01/07