

Directives sur l'obtention de prises d'essai défendables selon le protocole GOOD



© 2018 Association of American Feed Control Officials (AAFCO)
1800 S. Oak Street, Suite 100, Champaign (Illinois) 61820-6974
<http://www.aafco.org/>



Échantillon de «lab».

Table des matières

Introduction	1
Membres du Groupe de travail sur l'échantillonnage de laboratoire.....	3
Définitions.....	4
Élargissement des Concepts Présentés dans <i>GOODSamples</i> pour l'Échantillonnage en Laboratoire	9
Critères de qualité des échantillons.....	9
Vérification des CQE à la réception de l'échantillon de laboratoire.....	11
Propriétés des matières.....	11
Constituants de la matière	11
Hétérogénéité.....	11
Erreur totale d'échantillonnage.....	12
Maintien de l'intégrité de la preuve.....	14
Échantillonnage en Laboratoire.....	15
Introduction	15
Erreurs liées aux processus sans sélection	17
Erreurs systématiques.....	17
Erreurs de sélection	18
Erreurs aléatoires	18
Erreurs systématiques.....	18
Relation entre l'erreur et la masse	21
Relation entre l'erreur et les prélèvements	22
Relation entre l'erreur et la rigueur de l'échantillon.....	23
Liquides et bouillies.....	23
Semi-solides et solides.....	27
Techniques et matériel de manipulation sans sélection.....	29
Points à prendre en compte concernant l'équipement de fragmentation.....	29
Points à considérer lors du choix de l'équipement de fragmentation	30
Équipement de fragmentation.....	31
Techniques et appareils de mélange.....	35
Techniques et équipement de sélection.....	35
Éléments à considérer lors du choix des équipements et outils de sélection.....	36
Techniques et équipement de réduction de masse	37
Techniques et équipement de fractionnement	42
Sécurité	48

Suite

Assurance de la Qualité et Contrôle de la Qualité	50
Assurance de la qualité.....	50
Validation d'un protocole d'échantillonnage de laboratoire.....	50
Vérification du protocole d'échantillonnage du laboratoire.....	53
Contrôle de la qualité.....	54
Erreur aléatoire.....	54
Erreur systématique.....	55
Processus d'Échantillonnage en Laboratoire	56
Considérations particulières pour la sélection des prises d'essai	58
Évaluation des Données et Inférence	59
Évaluation des données	59
Évaluation du contrôle de la qualité et EEG	59
Inférence	60
Formation	61
Annexe A	62
Introduction	62
Équations.....	63
Exemples de calcul de l'erreur d'échantillonnage fondamentale	66
Exemple 1	66
Exemple 2	69
Considérations finales et mise en garde concernant les exemples.....	71
Références.....	72

INTRODUCTION

Les activités de laboratoire sont centrées sur des méthodes d'analyse et, souvent, on n'accorde pas suffisamment d'attention à la sélection des prises d'essai. La même attention doit être donnée à la sélection des prises d'essai car elle peut constituer une source d'erreur très importante en laboratoire. Le présent document vise à donner des conseils aux laboratoires sur les processus à suivre pour prélever des prises d'essai représentatives.

Ayant reconnu le besoin de directives à ce sujet, l'Association of American Feed Control Officials (AAFCO) a publié en 2000 *Guidelines for Preparing Laboratory Samples* (Thiex et coll., 2000). Ce document visait à traiter de façon générale des questions dont on doit tenir compte lorsqu'un laboratoire ajuste les protocoles d'échantillonnage de laboratoire pour les matrices d'aliments, et à présenter des exemples de procédures basées sur l'expérience des membres du groupe de rédaction. *Guidance on Obtaining Defensible Test Portions (GOOD Test Portions)* s'appuie sur les concepts de *Guidance on Obtaining Defensible Samples (GOODSamples; AAFCO, 2015)* et est destiné à remplacer la publication de 2000 de l'AAFCO. Le champ d'application a été élargi pour couvrir l'échantillonnage en laboratoire de toutes les matières alimentaires (substances nutritives destinées à la consommation humaine, animale et végétale¹) et d'autres matières agricoles et environnementales. Les objectifs sont d'assurer la confiance dans les résultats d'analyse grâce à la sélection de prises d'essai représentatives, et d'accroître la sensibilisation à l'importance critique de la théorie de l'échantillonnage dans les protocoles d'échantillonnage de laboratoire. L'échantillonnage représentatif exige le contrôle de toutes les erreurs, depuis le choix de l'échantillon primaire, jusqu'au segment final de la prise l'essai. L'auditoire visé est constitué de toutes les parties intéressées à produire des données pour appuyer des décisions défendables.

La présente publication se veut un document d'accompagnement de *GOODSamples*, et il doit être utilisé conjointement avec ce dernier, plutôt que comme publication indépendante. La lecture, l'étude et la compréhension du document *GOODSamples* sont une condition préalable à la compréhension des concepts présentés dans le présent document, car la théorie de base y est discutée plus en détail et n'est pas répétée dans ce document-ci. Afin de mieux correspondre aux besoins propres aux laboratoires, la description des types d'erreurs dans le présent document diffère quelque peu de celle présentée dans *GOODSamples*. Tout comme le document *GOODSamples*, il ne s'agit pas d'un résumé des meilleures pratiques ou des pratiques actuelles, mais il présente plutôt une approche scientifique et systématique pour obtenir des résultats analytiques qui répondent aux objectifs d'un projet. Et tout comme *GOODSamples*, *GOOD Test Portions* ne se limite pas seulement aux aliments : il s'applique à toutes les industries pour lesquelles des laboratoires doivent sélectionner des prises d'essai pour mesurer un analyte ou une caractéristique.

On prélève des échantillons d'aliments à diverses fins : notamment pour déterminer la salubrité des aliments et le respect de la réglementation, pour analyser les risques, réaliser une surveillance ciblée ou régulière, ou encore contrôler la qualité des procédés de fabrication. Or, l'absence de critères de qualité bien définis pour clarifier les objectifs de l'échantillonnage pourra se traduire par des données de mauvaise qualité, ou encore des décisions indéfendables de nature réglementaire ou relatives au risque (p. ex., salubrité, valeur nutritionnelle, dangers présents, limites des spécifications).

Le présent document se veut un guide pour aider les laboratoires à concevoir et à mettre en œuvre des protocoles d'échantillonnage pour les échantillons d'aliments¹ qu'ils ont reçus. Les gestionnaires et le personnel du laboratoire jouent tous un rôle dans la qualité de l'échantillonnage de laboratoire. Les laboratoires devraient suivre d'un système d'assurance-qualité établi et utiliser un manuel de gestion de la qualité qui, en plus des sujets habituels, aborde l'échantillonnage de laboratoire. Le laboratoire devrait également suivre des procédures opérationnelles normalisées écrites sur l'échantillonnage de laboratoire. Outre les procédures écrites, le laboratoire devrait s'assurer qu'il possède des installations et des conditions environnementales appropriées, et de l'équipement approprié pour l'échantillonnage de laboratoire, afin d'assurer la santé et la sécurité du personnel de laboratoire. Le laboratoire doit offrir une formation, des ressources et des outils appropriés, car ils sont essentiels pour réduire les erreurs et s'assurer que les résultats des essais conviennent aux fins envisagées.

Les laboratoires et les organismes d'accréditation sont encouragés à tenir compte de l'échantillonnage en laboratoire dans leurs critères d'accréditation. Il est recommandé de ne pas envisager l'utilisation d'une méthode sans d'abord tenir compte de la procédure d'échantillonnage en laboratoire de cette méthode. Le présent document se veut une ressource pour les laboratoires et les organismes d'accréditation.

Ce travail a été réalisé par un groupe de travail en vertu de l'Accord de coopération n° U18FD004710, et dont les membres proviennent de l'Association of Public Health Laboratories (APHL), de l'Association of Food and Drug Officials (AFDO) et de l'Association of American Feed Control Officials (AAFCO). Le projet a été partiellement financé par des fonds fédéraux soit 1,5 million de dollars versés par un programme fédéral.

¹Dans le présent document, le terme « aliments » désigne les substances nutritives destinées à la consommation humaine ou à la consommation animale (animaux d'élevage ou de compagnie) et les nutriments pour les végétaux (engrais et amendements du sol), pour se conformer aux modifications apportées à l'utilisation de ce terme par la Food and Drug Administration des États-Unis.

Membres du Groupe de travail sur l'échantillonnage de laboratoire (Laboratory Sampling Working Group)

Jo Marie Cook, contributrice, département de l'agriculture et des services aux consommateurs, Tallahassee (Floride)

Heidi Hickes, contributrice, département d'agriculture du Montana, Bozeman (Montana)

Lawrence Novotny, contributeur, Retraité de l'Université d'État du Dakota du Sud, Brookings (Dakota du Sud)

Aaron Price, contributeur, Agence canadienne d'inspection des aliments, Ottawa (Ontario)

Chuck Ramsey, expert en la matière et contributeur, EnviroStat Inc., Vail (Arizona)

Yvonne Salfinger, contributrice, consultante auprès de l'AFDO et de l'APHL, Denver (Colorado)

Michele Swarbrick, co-présidente et contributrice, département d'agriculture, Minnesota, Saint Paul (Minnesota)

Nancy Thiex, co-présidente et contributrice, chercheuse en chef de l'AAFCO, Thiex Laboratory Solutions LLC, Brookings (Dakota du Sud)

Sharon Webb, contributrice, université du Kentucky, Lexington (Kentucky)

Francis Pitard, réviseur technique, Francis Pitard Sampling Consultants LLC, Broomfield (Colorado)

Lise-Anne Prescott, traduction française, Agence canadienne d'inspection des aliments, Ottawa (Ontario)

FASS Inc., Champaign (Illinois), révision technique, conception et mise en page



DÉFINITIONS

Critères de qualité des échantillons (CQE) : Série d'énoncés qui clarifient les exigences techniques et de qualité du programme afin d'appuyer des décisions défendables. Ces énoncés comprennent la question à trancher, la définition de l'unité de décision et le degré de confiance souhaité dans l'inférence (la déduction).

Constituant : Composant individuel qui constitue une matière (p. ex., particules ou fragments pour les matières solides, molécules pour les liquides ou les gaz, et particules ou molécules pour les semi-solides et les bouillies).

Matières faites de constituants continus : Matières composées de constituants qui ne peuvent pas être individuellement distingués, individuellement sélectionnées de manière aléatoire ou individuellement testés.

Matières faites de constituants discrets : Matières composées de constituants qui peuvent être individuellement identifiés, individuellement sélectionnés de manière aléatoire ou individuellement testés.

Échantillon : Masse ou volume d'une matière parmi une masse ou un volume plus important de cette même matière en utilisant les principes de la théorie de l'échantillonnage (TdE). Le mot «échantillon» doit être utilisé avec les épithètes suivantes :

Échantillon composite : Échantillons de laboratoire multiples, échantillons d'analyse multiples ou prises d'essai multiples combinés uniquement à des fins d'efficacité analytique.

Échantillon d'analyse : Matière à partir de laquelle la prise à analyser est sélectionnée.

Échantillon de laboratoire : Matière reçue par le laboratoire.

Échantillon multiple ou réplikat : Échantillon multiple sélectionné dans des conditions comparables.

Échantillon primaire : Matière sélectionnée dans une unité de décision.

Échantillons fractionnés : Prises égales obtenues en divisant complètement un échantillon primaire, un échantillon de laboratoire ou un échantillon d'analyse.

Échantillonnage de laboratoire : Toutes les manipulations effectuées sur l'échantillon de laboratoire après la réception, l'acceptation et la sélection des prises d'essai.

Échantillonnage probabiliste : Stratégie d'échantillonnage dans laquelle tous les constituants d'une matière ont une chance non nulle et équiprobable d'être sélectionnés.

Erreur aléatoire (imprécision) : Tendance des mesures répétées à varier, typiquement exprimée sous forme de variance ou d'écart-type. La moyenne d'une

erreur aléatoire est zéro. Les principales sources d'erreur aléatoire dans un processus de sélection sont l'erreur fondamentale d'échantillonnage et l'erreur de regroupement et de ségrégation.

Erreur d'estimation globale (EEG) : Estimation de l'erreur totale pour l'ensemble du processus, depuis l'échantillonnage primaire jusqu'à la mesure finale. L'erreur d'estimation globale englobe l'erreur totale d'échantillonnage (ETE) et l'erreur analytique totale.

Erreur systématique (biais) : Tendance d'une mesure à surestimer ou sous-estimer la valeur réelle (vraie). La moyenne d'une erreur systématique n'est pas nulle. Les principales erreurs systématiques dans l'échantillonnage de laboratoire sont l'EIA, l'EIC, l'EME, l'EDI, l'EEI, l'EPP et l'ERM. (Voir Erreur totale d'échantillonnage.)

Erreur totale d'échantillonnage (ETE) : Erreur attribuable à tous les processus sans sélection et avec sélection qui fait en sorte que la concentration ou la caractéristique de la prise d'essai s'écarte de la concentration ou de la caractéristique réelle de l'unité de décision. Les principales composantes de l'erreur totale d'échantillonnage sont l'EIA, l'EIC, l'EME, l'EFE, l'ERS, l'EDI, l'EEI, l'EPP et l'ERM :

Erreur d'extraction des prélèvements (EEI) : Erreur systématique occasionnée par une extraction incorrecte des prélèvements (p. ex., les constituants correctement délimités ne deviennent pas partis du prélèvement).

Erreur d'intégrité de l'analyte (EIA) : Erreur systématique causée par des changements dans la concentration de l'analyte ou de la caractéristique d'intérêt.

Erreur de délimitation des prélèvements (EDI) : Erreur systématique découlant de la forme incorrecte du volume délimitant le prélèvement, ce qui donne lieu à une sélection non équiprobable des constituants.

Erreur de pesée des prélèvements (EPP) : Erreur systématique causée par des masses de prélèvements non uniformes ou disproportionnées.

Erreur de récupération de masse (ERM) : Erreur systématique découlant de la perte ou du gain de masse.

Erreur de regroupement et de ségrégation (ERS) : Erreur aléatoire causée par l'hétérogénéité de la distribution.

Erreur due à l'introduction d'une contamination (EIC) : Erreur systématique causée par l'introduction involontaire de l'analyte d'intérêt ou d'un interférent analytique.

Erreur due aux matières étrangères (EME) : Erreur systématique causée par l'élimination incorrecte de matières étrangères.

Erreur fondamentale d'échantillonnage (EFE) : Erreur aléatoire causée par une hétérogénéité de composition.

Inférence : Estimation de la concentration ou de la caractéristique d'une plus grande quantité de matière à partir des résultats de l'analyse d'une plus petite quantité de cette matière (déduction).

Fractionnement : Division d'une masse ou d'un volume de matière en deux ou plusieurs prises égales.

Fragmentation : Réduction de la taille des particules par broyage, hachage, concassage, etc.

Hétérogénéité de la composition (HC) : Hétérogénéité résultant de la composition différente de l'analyte d'intérêt parmi les constituants individuels (p. ex., particules) d'une matière.

Hétérogénéité de la distribution (HD) : Hétérogénéité inhérente à la distribution spatiale ou temporelle non aléatoire des constituants dans une matière. Désigne également l'hétérogénéité inhérente à la manière dont les constituants sont dispersés à l'intérieur de la matière. Plus la différence de la composition entre les constituants est grande, plus l'hétérogénéité possible de la distribution est grande.

Intégrité de l'analyte : La caractéristique ou la concentration de l'analyte d'intérêt est maintenue depuis la sélection de l'échantillon primaire jusqu'au choix de la prise d'essai.

Intégrité de la preuve : Identité et authenticité de la preuve (résultats des essais).

Matière étrangère : Matière de l'échantillon de laboratoire qui ne fait pas partie de l'unité de décision et qui doit être éliminée ou prise en compte (c. à d. éliminée lors d'un processus sans sélection, évitée lors d'un processus de sélection et/ou compensée par une correction mathématique).

Rigueur de l'échantillon : L'échantillon est jugé rigoureux lorsque l'erreur de délimitation des prélèvements et l'erreur d'extraction des prélèvements sont réduites à un degré négligeable.

Prélèvement : Groupe de constituants recueillis en une seule opération avec un dispositif d'échantillonnage et combiné avec d'autres prélèvements pour former l'échantillon. Pour certaines matières faites de constituants discrets, un prélèvement peut être constitué d'un seul constituant.

Prise d'essai : Masse ou volume de matière sélectionné à partir d'un échantillon d'analyse pour un seul essai.

Processus de réduction de masse : Sélection d'une masse ou d'un volume de matière plus petit à partir d'une masse ou d'un volume plus grand de cette matière.

Processus de sélection : Acte de sélectionner une masse ou un volume de matière réduit à partir d'une masse ou d'un volume plus grand de cette même matière. Il existe deux types de processus de sélection : la réduction de masse et le fractionnement.

Processus sans sélection : Manipulation d'un échantillon (p. ex., fragmentation, élimination des matières étrangères, élimination de l'eau), habituellement réalisée avant un processus de sélection (p. ex., réduction de masse).

Protocole d'échantillonnage de laboratoire : Procédure(s) détaillée(s) pour obtenir une prise d'essai à partir d'un échantillon de laboratoire. Le protocole comprend la détermination appropriée de la masse, du nombre de prélèvements, de la rigueur de l'échantillon, des appareils, du contrôle de la qualité. De plus, il comporte des procédures afin de maintenir l'intégrité de la preuve nécessaire pour satisfaire aux critères de qualité des échantillons.

Théorie de l'échantillonnage (TdE) : Ensemble de principes qui décrivent toutes les erreurs contribuant à l'erreur totale d'échantillonnage, ainsi que les techniques d'estimation et d'atténuation des erreurs pour les ramener à un niveau acceptable afin de satisfaire aux exigences des critères de qualité des échantillons.

Unité de décision : Matière à partir de laquelle un échantillon primaire est prélevé et sur lequel l'inférence est prise.

Sigle ou abréviation	Définition
AQ	Assurance de la qualité
CQ	Contrôle de la qualité
CQE	Critères de qualité des échantillons
EAT	Erreur analytique totale
EDI	Erreur de délimitation des prélèvements
EEG	Erreur d'estimation globale
EEI	Erreur d'extraction des prélèvements
EFE	Erreur fondamentale d'échantillonnage
EIA	Erreur d'intégrité de l'analyte
EIC	Erreur due à l'introduction d'une contamination
EME	Erreur due aux matières étrangères
EPP	Erreur de pesée des prélèvements
ERM	Erreur de récupération de masse
ERS	Erreur de regroupement et de ségrégation
ETE	Erreur totale d'échantillonnage
ETR	Écart-type relatif
HC	Hétérogénéité de la composition
HD	Hétérogénéité de la distribution
TdE	Théorie de l'échantillonnage

ÉLARGISSEMENT DES CONCEPTS PRÉSENTÉS DANS GOODSAMPLES POUR L'ÉCHANTILLONNAGE EN LABORATOIRE

Remarque : Les renseignements présentés dans cette section s'appliquent aux concepts exposés dans *GOODSamples* et qui s'appliquent dans un contexte de laboratoire. La lecture et la compréhension de ce dernier document sont nécessaires pour utiliser le présent document.

Critères de qualité des échantillons

Les critères de qualité des échantillons (**CQE**) établissent la question à trancher, l'unité de décision et la confiance nécessaire pour soutenir les décisions défendables. Les CQE s'appliquent à l'ensemble du processus de mesure, à partir de la sélection de l'échantillon primaire, en passant par la réalisation de mesures sur la prise d'essai jusqu'à l'inférence vers l'unité de décision. Il est essentiel que le personnel du laboratoire, de gestion du programme, d'échantillonnage et d'assurance de la qualité (**AQ**) prenne part au processus CQE. Le personnel du laboratoire contribue son expertise scientifique essentielle au processus CQE. Les CQE finaux sont élaborés par la communication, l'éducation et la négociation avec toutes les parties intéressées.

Si les CQE ne sont pas bien compris par le personnel du laboratoire ou ne lui sont pas bien communiqués, les résultats obtenus par le laboratoire peuvent ne pas représenter l'unité de décision, en raison de décisions inappropriées prises en laboratoire, comme la composition incorrecte des échantillons de laboratoire, le choix de méthodes ou d'analytes incorrects, ou encore les techniques inappropriées d'échantillonnage de laboratoire (*GOODSamples*, AAFCO, 2015; partie sur les CQE). Les laboratoires ne devraient jamais accepter des échantillons sans déterminer les CQE, et ils devraient prendre part au processus d'établissement des CQE. Si le laboratoire n'a pas participé au processus d'établissement des CQE, il doit obtenir les CQE avant d'accepter l'échantillon.

Le processus d'établissement des CQE comporte trois composantes principales :

1. Quelle est la question ?
 - ▷ Quels sont les analytes ou les caractéristiques d'intérêt ?
 - ▷ Quelle est la concentration d'intérêt (p. ex., limite de spécification, limite d'action ou seuil d'intervention, garantie sur l'étiquette, substance détectée ou non détectée, défaut) ?
 - ▷ Comment les résultats de l'essai seront-ils extrapolés à l'unité de décision ? Voir la figure 1.

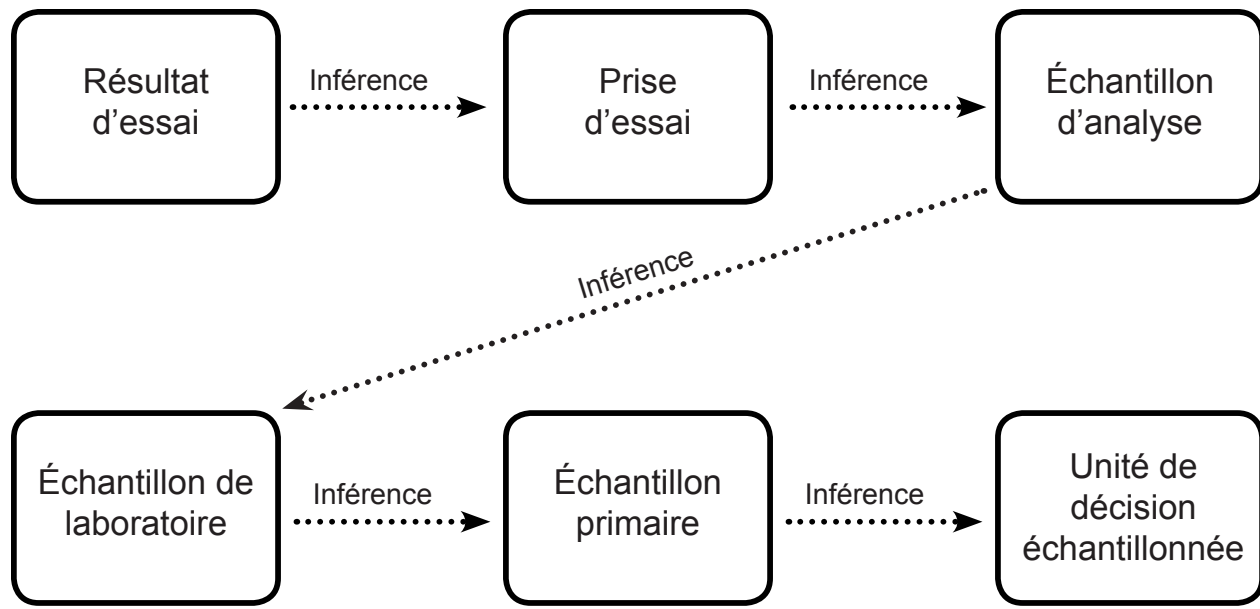


Figure 1. Exemple d'inférence probabiliste vers une unité de décision.

Adapté de Ramsey (2015) et reproduit avec la permission de J. AOAC Int.

2. Quelle est l'unité de décision ?
3. Quel est le degré de confiance souhaité ?

Le laboratoire joue un rôle unique dans le développement des CQE. L'apport critique du laboratoire couvre les constituants suivants :

- ▶ Déterminer une méthode d'essai appropriée aux fins voulues pour mesurer le ou les analytes ou caractéristiques.
- ▶ Relever et résoudre les problèmes d'intégrité de l'analyte en commençant par la sélection de l'échantillon primaire.
- ▶ Vérifier que le laboratoire dispose de la capacité nécessaire pour l'échantillonnage et les essais de laboratoire.
- ▶ Déterminer les sources potentielles de contamination et les procédures d'atténuation.
- ▶ Participer à l'établissement de procédures d'estimation de l'erreur d'estimation globale (EEG).
- ▶ Déterminer la masse requise pour toutes les activités d'essai, y compris les exigences en matière de contrôle de la qualité.
- ▶ S'assurer que les laboratoires sous-traitants respectent les exigences des CQE.

Vérification des CQE à la réception de l'échantillon de laboratoire

- ▷ Si le laboratoire a participé à l'élaboration des CQE, il doit s'assurer qu'aucun changement n'y a été apporté. Si le laboratoire constate que des changements ont été apportés aux CQE, il doit s'assurer qu'il est en mesure de respecter les exigences des CQE révisés.
- ▷ Si le laboratoire n'a pas participé à l'élaboration des CQE, il doit les obtenir et s'assurer qu'il est en mesure d'en respecter les exigences.
- ▷ Lorsqu'on fait appel à un laboratoire sous-traitant qui n'a pas participé au processus d'élaboration des CQE, il est crucial de s'assurer que ce laboratoire sous-traitant est en mesure de respecter les exigences des CQE et qu'il les comprend.

« Si j'ai une heure pour résoudre un problème, je prends 55 minutes pour le définir et 5 minutes pour le résoudre. » – Citation attribuée à Albert Einstein

Propriétés des matières

On doit prendre en compte les propriétés de la matière qui compose l'unité de décision lors de l'élaboration des protocoles d'échantillonnage de laboratoire. Des propriétés des matières sont décrites dans *GOODSamples*. Elles comprennent le type de constituants composant la matière et son hétérogénéité (AAFCO, 2015; partie « Material Properties »).

Constituants de la matière

Le type de constituants composant la matière (constituants discrets ou continus) influera sur les protocoles d'échantillonnage utilisés en laboratoire. Un laboratoire peut recevoir des matières aux constituants discrets ou continus. La fragmentation des substances aux constituants discrets produit habituellement une substance à constituants continus.

Hétérogénéité

L'hétérogénéité est la cause fondamentale des erreurs d'échantillonnage. Il existe 2 types d'hétérogénéité : l'hétérogénéité de la composition (HC) et l'hétérogénéité de la distribution (HD). L'ampleur et la nature de la HC de la HD sont propres à chaque matière (voir la figure 2) et déterminent le type d'échantillonnage auquel il faudra procéder. L'hétérogénéité de la composition d'une matière est altérée par la fragmentation. L'hétérogénéité de la distribution est altérée par toute manipulation physique de la matière (p. ex., vibrations causant la ségrégation, le versage, la fragmentation ou le mélange).



Figure 2. Le jus d'orange est formé de nombreux composants séparés, et sa distribution est très hétérogène. La pulpe tombe rapidement au fond, la mousse se disperse lentement et les matières volatiles s'échappent promptement. © Jo Marie Cook, département de l'agriculture et des services aux consommateurs, Tallahassee (Floride).

Erreur totale d'échantillonnage

Il existe trois types d'erreurs d'échantillonnage, les erreurs aléatoires, les erreurs systématiques et les erreurs accidentelles, qui se propagent et produisent l'erreur totale d'échantillonnage (ETE). L'ampleur souhaitée de l'erreur totale d'échantillonnage est inversement proportionnelle au degré acceptable de confiance (figure 3). Par conséquent, une compréhension complète des erreurs et des méthodes d'atténuation des erreurs est essentielle pour concevoir un protocole permettant d'obtenir une prise d'essai représentative.

La théorie de l'échantillonnage (TdE) est une démarche globale de l'échantillonnage représentatif et fournit un système de catégorisation et de réduction de l'erreur. Cette théorie englobe toutes les erreurs, depuis la sélection de l'échantillon primaire jusqu'à la sélection de la prise d'essai finale. Comme il est décrit dans *GOOD-Samples* (AAFCO 2015, partie sur la TdE), les données de base pour la TdE sont les CQE et les propriétés de la matière.

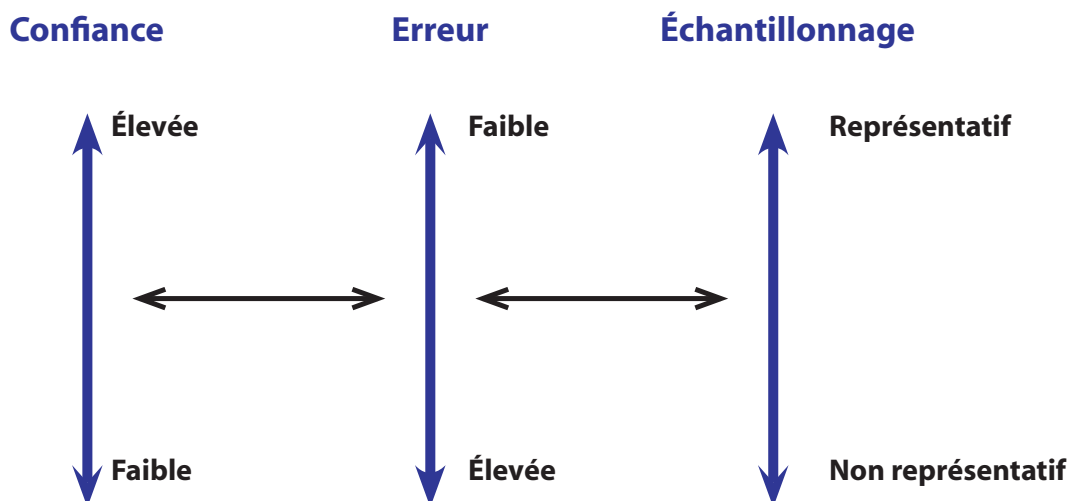


Figure 3. Relation entre la confiance, l'erreur et la représentativité (de l'échantillonnage). Adapté de Ramsey et Wagner (2015) avec la permission de J. AOAC Int.

Erreurs aléatoires (imprécision) — Les erreurs aléatoires comprennent l'erreur fondamentale d'échantillonnage (EFE) et l'erreur de regroupement et de ségrégation (ERS), qui découlent de l'hétérogénéité de la matière. L'erreur fondamentale d'échantillonnage est fonction de la taille et de la masse des particules et de l'hétérogénéité de la composition (HC). L'erreur fondamentale d'échantillonnage persiste après que toutes les autres erreurs d'échantillonnage sont parfaitement contrôlées. L'erreur de regroupement et de ségrégation est fonction du nombre de prélèvements aléatoires et de l'hétérogénéité de la distribution (HD). L'hétérogénéité de la distribution est par nature transitoire et change chaque fois qu'une matière est manipulée. Les erreurs aléatoires résultent également de méthodes ou d'opérations non uniformes. Par définition, la moyenne d'une erreur aléatoire est égale à zéro et la variance est non nulle.

Erreurs systématiques (biais) — L'erreur systématique résulte d'une erreur de délimitation des prélèvements, d'une erreur d'extraction des prélèvements, d'une erreur de pesée des prélèvements, d'une erreur causée par les matières étrangères, d'une erreur de récupération de matière, d'une erreur due à l'introduction d'une contamination et d'une erreur d'intégrité de l'analyte. Contrairement à un biais analytique, ces erreurs ne sont jamais constantes et sont extrêmement difficiles, voire impossibles, à mesurer. Par conséquent, il faut s'efforcer de s'assurer que toutes les erreurs systématiques sont restreintes par la TdE, au point où elles sont négligeables tout au long du processus d'échantillonnage de laboratoire. Les erreurs systématiques dans l'échantillonnage sont généralement non uniformes et se manifestent sous forme d'erreurs aléatoires. Ainsi, les erreurs systématiques ont des composantes systématiques et aléatoires. La composante aléatoire des erreurs systématiques ne peut pas être mesurée de façon fiable, en raison de la nature transitoire de la ségrégation. Par définition, la moyenne et la variance d'une erreur systématique sont toutes deux non nulles.

Erreurs accidentelles — Les erreurs accidentelles sont des erreurs ou des accidents qui entraînent la perte de données ou la perte d'intégrité des données et peuvent survenir à n'importe quel point du processus d'échantillonnage. En voici plusieurs exemples : le bris du contenant de l'échantillon, une erreur d'étiquetage, des erreurs de transcription et de transposition, la consignation incorrecte de l'information, l'utilisation de méthodes ou procédures incorrectes, les défaillances de l'équipement, la perte d'intégrité de la preuve, etc. Les erreurs accidentelles ne peuvent être incorporées dans l'ETE et doivent donc être évitées ou éliminées, sinon il faut reprendre la procédure.

Maintien de l'intégrité de la preuve

L'intégrité de la preuve doit être maintenue une fois que le laboratoire a reçu les échantillons. Négliger de le faire peut nuire à la qualité et à l'intégrité de la preuve que constituent les résultats d'analyse (AAFCO 2015, partie « Evidentiary and Analyte Integrity »). L'intégrité de la preuve en laboratoire a classiquement servi à : 1) pouvoir retracer l'information depuis les résultats de l'essai jusqu'à la réception de l'échantillon par le laboratoire, et 2) s'assurer qu'aucun échantillon ou solution d'essai n'a été falsifié ou compromis à aucun moment entre la réception et l'élimination. L'intégrité de la preuve peut être démontrée par la documentation et les procédures qui sont décrites en détail dans d'autres documents : *Quality Assurance Quality Control Guidelines for Feed Laboratories* (2014, partie 5.8) de l'AAFCO, *Best Practices for Submission of Actionable Food and Feed Testing Data Generated in State and Local Laboratories* de l'APHL (2017), *Investigations Operations Manual* de la FDA et la norme 6498:2012 *Aliments des animaux — Lignes directrices pour la préparation des échantillons* de l'ISO (partie 7.2).

Outre l'interprétation classique, l'intégrité de la preuve exige que les erreurs systématiques, les erreurs aléatoires et les erreurs accidentelles soient suffisamment contrôlées pour satisfaire aux exigences des CQE. Cela consiste non seulement à maintenir l'intégrité de l'analyte et la rigueur de l'échantillon, comme il est décrit dans *GOODSamples*, mais également à contrôler toutes les autres erreurs résultant des processus sans sélection et avec sélection, comme il est décrit dans le présent document.

Intégrité de la preuve : Il s'agit de démontrer que les échantillons ont été correctement prélevés, traités et entreposés de sorte que les résultats des essais puissent être retracés jusqu'à l'unité de décision, et que ces résultats sont une représentation véritable de l'unité de décision (en termes juridiques, l'identification et l'authentification de la preuve). L'intégrité de la preuve est démontrée par la documentation de continuité (p. ex., formulaires de chaîne de possession), par des procédures appropriées d'échantillonnage afin d'assurer la représentativité (p. ex., rigueur de l'échantillon) et par des processus visant à assurer le maintien de l'intégrité de l'analyte.

ÉCHANTILLONNAGE EN LABORATOIRE

Introduction

L'échantillonnage en laboratoire consiste en deux grands processus : les *processus sans sélection* (p. ex., fragmentation, enlèvement de matières étrangères, élimination de l'eau, utilisation d'un auxiliaire de fragmentation comme de la glace sèche) et les *processus avec sélection* (c. à d. sélection d'une masse plus petite à partir d'une masse plus grande). Souvent, le terme *échantillonnage* désigne uniquement les processus de sélection. Toutefois, dans ce document, *l'échantillonnage* englobera à la fois le processus sans sélection et le processus de sélection.

Dans *GOODSamples* (AAFCO, 2015), on donne un aperçu de la TdE, qui est décrite plus en détail par Pitard (1993). *GOODSamples* introduit plusieurs concepts : HC, HD, EFE, ERS et rigueur de l'échantillon. Le lecteur devra comprendre ces concepts. Tout processus, qu'il soit avec ou sans sélection, contribue à l'ETE. La plupart des laboratoires sont conscients des erreurs attribuables aux méthodes d'analyse chimique, microbiologique ou physique, et ces erreurs sont bien caractérisées. De plus, les laboratoires doivent maîtriser et mesurer les erreurs associées aux processus sans sélection et avec sélection. Comme toutes les erreurs influent sur la confiance, l'intégrité et le caractère défendable des résultats des essais, il est impératif que les erreurs, peu importe leur source, soient bien caractérisées et maîtrisées.

Il faut strictement respecter les principes de la TdE tout au long du processus d'échantillonnage si l'on veut obtenir une prise d'essai représentative de l'unité de décision et satisfaire aux exigences de confiance établies par les critères de qualité des échantillons. Les principes de la TdE définissent les relations suivantes :

- ▶ la relation entre l'erreur et la masse
- ▶ la relation entre l'erreur et les prélèvements
- ▶ la relation entre l'erreur et la rigueur de l'échantillon.

La figure 4 montre les composantes de l'EEG qui comprend l'ETE et l'erreur analytique totale (EAT). Cette figure illustre également toutes les composantes de l'ETE.

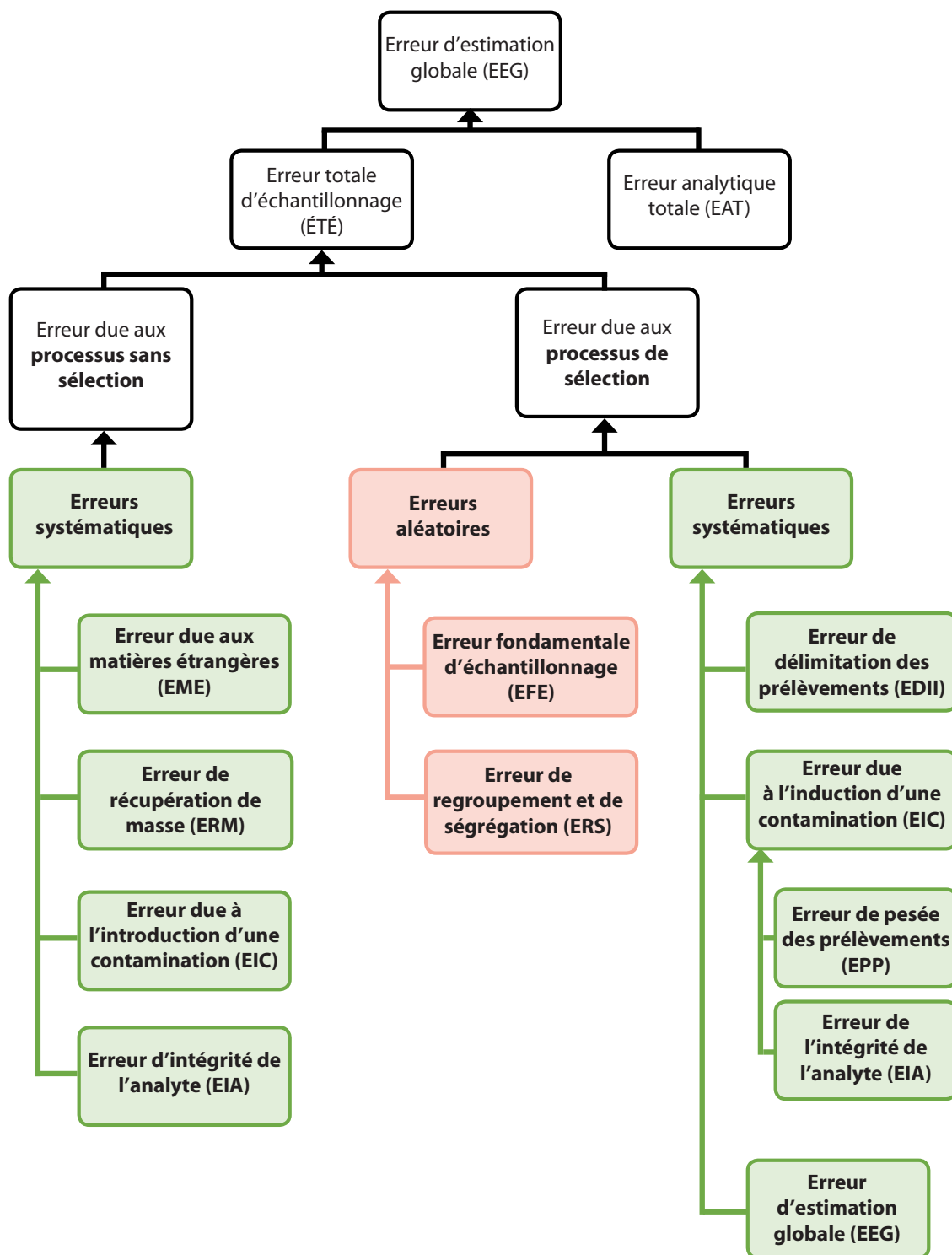


Figure 4. Catégorisation des erreurs contribuant à l'erreur totale d'échantillonnage et relation avec l'erreur d'estimation globale. Les erreurs accidentelles sont un type supplémentaire d'erreur qui entraîne une perte de données. On ne peut intégrer les erreurs accidentelles dans l'erreur d'estimation globale.

Erreurs liées aux processus sans sélection

Les erreurs liées aux processus sans sélection sont généralement dues à la négligence, au manque d'attention aux détails ou à un manque de compréhension de l'erreur. Par conséquent, une formation et un entraînement appropriés sont essentiels pour comprendre et contrôler les erreurs liées aux processus sans sélection. Dans la TdE, ce type d'erreur liée aux processus sans sélection est habituellement appelé « erreurs de préparation ». Toutes les erreurs liées aux processus sans sélection sont des erreurs systématiques.

Erreurs systématiques

Erreur due aux matières étrangères — Dans certains cas, des matières étrangères qui ne font pas partie de l'unité de décision sont accidentellement ou intentionnellement incluses dans l'échantillon de laboratoire. Puisque ces matières ne font pas partie de l'unité de décision, on doit en tenir compte (pour les enlever, les éviter ou les compenser) avant les processus sans sélection ou avec sélection. Négliger de traiter adéquatement ou correctement les matières étrangères entraînera une erreur causée par les matières étrangères (EME). Ce sont notamment : la saleté, la roche, les fragments métalliques, les coquilles, les noyaux, les peaux, les pelures, l'humidité, la phase liquide ou la phase solide.



Erreur de récupération de masse — Le fait de ne pas récupérer 100 % de la matière au cours d'un processus sans sélection entraîne une erreur de récupération de masse (ERM). On doit éviter toute perte ou tout gain de masse qui affecterait la représentativité de l'échantillon. Exemples : perte de fines ou de poussières, perte de grosses particules, transfert non quantitatif de matières à partir d'instruments ou de contenants, déversement mineur sur la balance, etc.

Erreur due à l'introduction d'une contamination — La contamination provenant de sources externes (p. ex., l'environnement, le contenant, les outils et l'équipement ou l'analyste) entraîne une erreur due à l'introduction d'une contamination (EIC). Le contaminant provenant d'une source externe peut être l'analyte d'intérêt ou une substance qui interfère avec la mesure de l'analyte d'intérêt.

Erreur d'intégrité de l'analyte — L'erreur d'intégrité de l'analyte (EIA) est caractérisée par des changements chimiques, biologiques, physiques ou radiologiques dans la matière qui peuvent entraîner un gain ou une perte de l'analyte ou des analytes cibles. L'erreur d'intégrité de l'analyte est généralement maîtrisée par la préservation, les durées de conservation et les techniques de manipulation appropriées. Voici quelques exemples de techniques permettant de réduire l'EIA : gestion de la stérilité, de la lumière, de la température, du pH, de l'humidité, etc. (GOODSamples, AAFCO 2015).

Erreurs de sélection

Les erreurs de sélection sont des erreurs aléatoires et des erreurs systématiques.

Erreurs aléatoires

Erreur fondamentale d'échantillonnage — L'erreur fondamentale d'échantillonnage (EFE) est réduite par la sélection d'une masse adéquate. En termes simples, plus la masse résultant du processus de sélection est importante, plus la variance de l'EFE est faible. Outre sa dépendance à la masse, l'EFE est fonction du facteur de forme, du facteur granulométrique, de la taille maximale des particules, du facteur minéralogique et du facteur de libération (voir la section « Relation entre l'erreur et la masse », à la page 20). Ces facteurs sont différents pour chaque matière et analyte, et par conséquent une masse adéquate doit être établie de façon unique pour chaque processus de sélection.

Erreur de regroupement et de ségrégation — L'erreur de regroupement et de ségrégation (ERS) est réduite par la sélection d'un nombre suffisant de prélèvements aléatoires. Remarque : On doit toujours choisir aléatoirement les lieux de prélèvements. La variance de l'ERS est fonction du nombre de prélèvements et de l'hétérogénéité de la distribution. Celle-ci change constamment, chaque fois qu'une matière est manipulée. Un nombre minimal de prélèvements doit être établi de façon unique pour chaque processus de sélection.

Erreurs systématiques

Erreur de délimitation des prélèvements — L'erreur de délimitation des prélèvements (EDI) est le résultat d'une forme incorrecte du volume qui délimite le prélèvement. Voir la figure 5 pour des exemples d'erreur de délimitation des prélèvements et Pitard (1993) pour plus de détails.

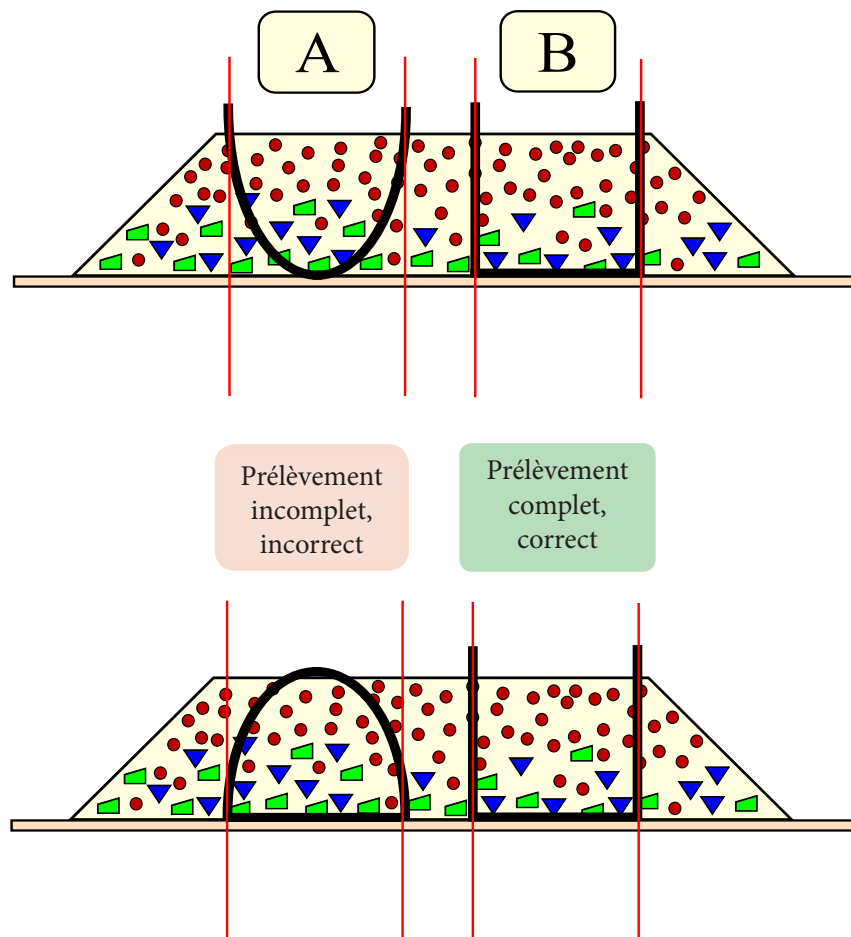
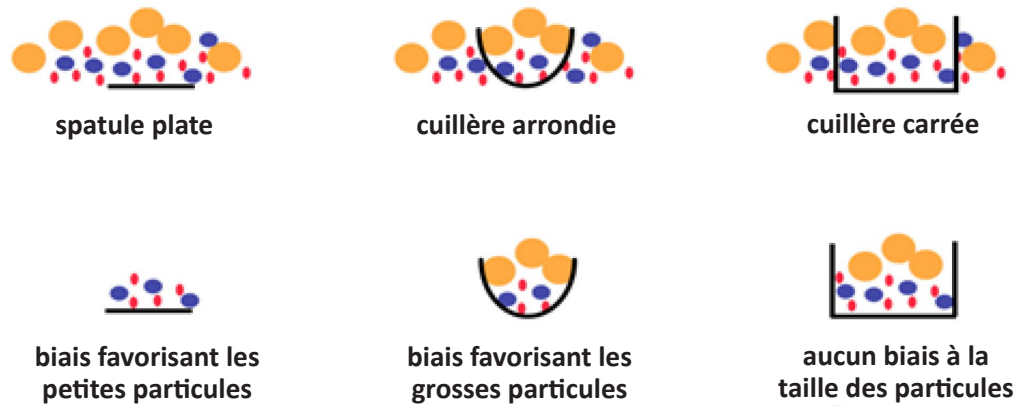


Figure 5. Illustrations de l'erreur de délimitation des prélèvements.

Image du haut reproduite avec la permission de C. Ramsey, Envirostat, Vail (Arizona).

Image du bas reproduite avec la permission de F. Pitard.

Erreur d'extraction des prélèvements — L'erreur d'extraction des prélèvements (EEI) est le résultat d'une élimination incorrecte dans un prélèvement même si le volume délimitant le prélèvement est correct. Exemple : de la matière qui tombe d'une sonde cylindrique au fur et à mesure que l'échantillon est prélevé. L'erreur d'extraction des prélèvements comprend également les erreurs EIC et EIA. Remarque : La TdE ne considère pas l'EIC et l'EIA comme des erreurs liées aux processus de sélection. Cependant, en raison des caractéristiques uniques des analytes alimentaires, l'EIC et l'EIA doivent être contrôlées dans les processus sans sélection ou avec sélection.

Erreur due à l'introduction d'une contamination — La contamination introduite dans la matière lors de l'extraction des prélèvements à partir de sources externes (p. ex., l'environnement, le contenant, les outils et l'équipement ou l'analyste) donne lieu à ce type d'erreur. Le contaminant peut être l'analyte d'intérêt ou une substance qui interfère avec la mesure de l'analyte d'intérêt.

Erreur d'intégrité de l'analyte — L'erreur d'intégrité de l'analyte est une erreur se produisant pendant l'extraction des prélèvements en raison de changements dans les caractéristiques chimiques, biologiques, radiologiques ou physiques de l'unité de décision. L'erreur d'intégrité de l'analyte est généralement réduite par des techniques d'échantillonnage et de manipulation appropriées. Les exemples d'introduction d'une EIA comprennent la perte de viabilité de la cible microbiologique, ainsi que la volatilisation, l'adsorption ou l'oxydation de l'analyte au cours du processus de sélection.

Erreur de pesée des prélèvements — L'erreur de pesée des prélèvements (EPP) est le résultat de prélèvements disproportionnés (en masse ou en volume) entraînant une surreprésentation ou une sous-représentation de certaines parties de la matière échantillonnée. On peut obtenir des prélèvements disproportionnés lorsque les débits changent ou que les galettes ne sont pas de dimensions uniformes. Dans la plupart des cas, en laboratoire, les prélèvements bien proportionnés seront égaux en masse ou en volume, car le débit et les dimensions peuvent facilement être gérés. Lorsque la sélection du prélèvement est effectuée à l'aide de techniques manuelles (p. ex., à l'aide de cuillères ou de spatules), l'uniformité de la masse ou du volume du prélèvement peut être contrôlée à l'aide d'un outil d'échantillonnage ayant la même capacité que la masse ou le volume de prélèvement désiré (figure 6).



Figure 6. Prélèvements provenant d'une galette uniforme à 1 ou 2 dimensions.

A) Prélèvements égaux/bien proportionnés, permettant de réduire l'EPP.

B) Prélèvements inégaux/disproportionnés, entraînant une EPP mal gérée. © Lawrence Novotny et Nancy Thiex, Thiex Laboratory Solutions LLC, Brookings (Dakota du Sud).

Relation entre l'erreur et la masse

L'erreur fondamentale d'échantillonnage est liée à l'ampleur de la HC, à la masse sélectionnée et à la distribution granulométrique de la matière. La relation entre l'erreur et la HC, la masse et la taille maximale des particules est donnée par :

$$s_{EFE}^2 \propto \frac{HC \times \text{diamètre}_{\max}^3}{\text{masse}} \quad [1]$$

On peut diminuer l'EFE pour un état donné de la HC, en réduisant le diamètre des particules ou en augmentant la masse, ou une combinaison des deux. Si l'estimation de la masse et du diamètre est relativement facile, l'estimation de la HC est difficile et dépend de l'état de fragmentation.

Comme on peut le voir dans l'équation 1, puisque le diamètre des particules est au cube, il a un plus grand effet que la masse sur la variance de l'EFE. Par conséquent, la fragmentation est une technique très efficace pour réduire l'EFE.

Pour plus de détails sur les applications des équations de la TdE afin d'estimer la variance de l'EFE et pour avoir des exemples de calculs, veuillez consulter l'annexe A.

Relation entre l'erreur et les prélèvements

L'erreur de regroupement et de ségrégation est liée à l'ampleur de la HD et du nombre de prélèvements sélectionnés. La relation entre l'erreur, la HD et le nombre de prélèvements est comme suit :

$$s_{ERS}^2 \propto \frac{HD}{\text{nombre de prélèvements}} \quad [2]$$

L'équation pour la variance de l'ERS n'est pas aussi simple que l'équation pour la variance de l'EFE, et n'est donc pas présentée ici. En règle générale, un nombre suffisant de prélèvements est sélectionné afin de réduire l'ERS jusqu'à ce que sa contribution à l'EEG soit négligeable. Les recherches et l'expérience ont montré qu'environ 50 prélèvements sont généralement requis pour réduire l'ERS à un niveau négligeable. Cependant, si la HD est très grande, le nombre de prélèvements doit être augmenté. Si la HD est faible, comme l'indiquent l'expérimentation ou d'autres mesures quantitatives (on ne peut pas tout simplement présumer que la HD est faible), il peut être possible de réduire l'ERS avec aussi peu que 10 prélèvements.

La fragmentation est fréquemment utilisée pour contrôler la variance de l'EFE et, à titre d'effet secondaire, elle peut parfois réduire la HD en réduisant la gamme des tailles de particules, ce qui réduit les risques de ségrégation des fines à partir des particules plus grosses. Si toutefois le processus de fragmentation libère l'analyte d'intérêt, il pourra être nécessaire d'accroître la HD. Lors du choix de l'équipement de fragmentation, on devrait favoriser l'équipement qui produit une taille et une forme de particules plus uniformes. Lors de l'évaluation des techniques de sélection, on devrait également préférer celles qui fournissent le plus grand nombre de prélèvements correctement sélectionnés, afin de réduire l'ERS.

Relation entre l'erreur et la rigueur de l'échantillon

La gestion de l'EDI et de l'EEI est collectivement désignée sous le nom de rigueur de l'échantillon. L'erreur de délimitation des prélèvements se produit lorsque tous les constituants d'une matière n'ont pas une probabilité égale d'être sélectionnés en raison de la forme incorrecte du volume délimitant le prélèvement (en raison de la conception de l'outil). Une erreur d'extraction des prélèvements se produit lorsque tous les constituants, dans la matière, ont une probabilité égale d'être choisis, mais que tous les constituants correctement délimités ne font pas partie du prélèvement sélectionné (en raison de l'utilisation de l'outil). Par conséquent, la rigueur de l'échantillon est fonction : 1) d'outils et d'équipements bien conçus ; 2) de l'utilisation adéquate de ces outils et équipements bien conçus. Il s'ensuit que les techniques, outils et équipements utilisés pour la réduction de la masse doivent faire en sorte que tous les constituants, peu importe leurs propriétés chimiques ou physiques (p. ex., taille ou emplacement), aient une chance équiprobable d'être sélectionnés. Si on ne respecte pas le principe de rigueur de l'échantillon, on introduit un biais qui ne peut être estimé. Il est donc essentiel de respecter en tout temps la rigueur de l'échantillon.

L'état et la dimension de la matière influent sur la rigueur de l'échantillon et doivent être pris en compte. Les dimensions sont traitées dans le document *GOODS* *Samples* (AAFCO, 2015). Les matières couvrent un tout allant des liquides aux solides, et peuvent être classées de façon générale soit en 1) liquides et bouillies, soit en 2) semi-solides et solides. Lorsqu'un liquide ou une bouillie est versé, il s'étalera pour atteindre une hauteur uniforme, tandis qu'un semi-solide ou un solide s'accumulera en hauteur (figure 7). Des classifications générales sont présentées, toutefois on doit tenir compte de l'état précis de chaque matière et de leurs effets sur l'erreur de délimitation des prélèvements et de l'erreur d'extraction des prélèvements.

Liquides et bouillies

Les liquides peuvent présenter une ou plusieurs phases, avec ou sans solides en suspension. Il est habituellement considéré qu'une bouillie est un liquide comportant une grande quantité de solides en suspension, bien qu'il n'existe de démarcation scientifique précise séparant les liquides avec solides en suspension des bouillies. Du point de vue de l'échantillonnage, on regroupe ensemble les liquides contenant des matières en suspension et les bouillies.

Liquides en phase simple et multiple sans solides en suspension : La sélection de matière d'un liquide en phase unique sans solide en suspension (p. ex., eau embouteillée) est le plus simple de tous les scénarios de sélection d'échantillonnage. Un seul prélèvement (aliquote) peut représenter adéquatement le liquide en phase unique et la rigueur de l'échantillon n'est habituellement pas un problème. La sélection d'analytes provenant de liquides en phase multiple peut être effectuée de la même manière que pour un liquide en phase unique si l'une ou l'autre des conditions suivantes s'applique : 1) le liquide en phase multiple peut être mélangé pour obtenir une phase unique ; ou 2) les phases individuelles peuvent être séparées et échantillonnées séparément. Si ce

États de la matière à analyser

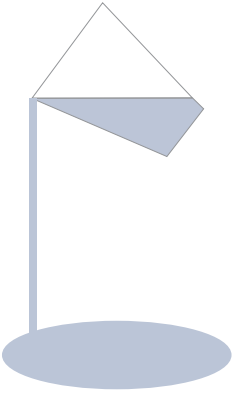
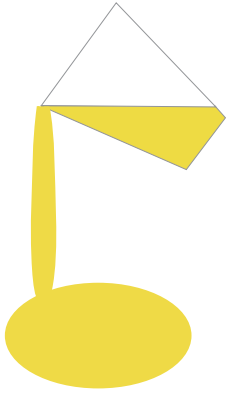
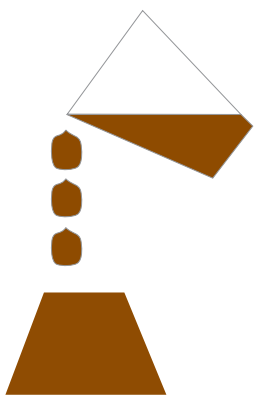
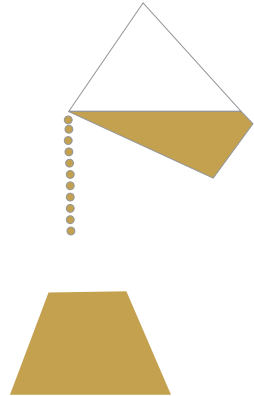
Liquide	Bouillie	Semi-solide	Solide
• Pas de particules visibles • S'étale	• Particules visibles • S'étale	• Se déplace comme un liquide ou un solide • S'accumule en hauteur	• Se déplace comme un solide • S'accumule en hauteur
			
			

Figure 7. États des matières à analyser.

Modifié d'après Oklahoma Cooperative Extension Service.

n'est pas le cas, on doit échantillonner la matière en tenant compte de la dimension de l'hétérogénéité (c. à d. à la verticale), et aussi tenir compte de la rigueur de l'échantillon (voir la figure 8).

Liquides avec solides en suspension et bouillies : Pour obtenir un échantillon rigoureux, il faut éviter l'exclusion préférentielle des particules en raison de leur taille ou de leur masse volumique. L'ouverture du dispositif d'échantillonnage doit avoir trois fois la taille des plus grosses particules pour s'assurer que celles-ci ne sont pas exclues. Dans le cas des liquides, les particules sont généralement si petites qu'il ne s'agit pas d'un facteur critique. Toutefois, pour les bouillies, on devra en tenir compte. Par exemple, les bouillies contenant des matières provenant de fruits ou de légumes peuvent contenir des fragments de peau relativement grands, et l'ouverture du dispositif d'échantillonnage doit donc être trois fois plus longue que la plus grande dimension des particules les plus grosses.

Lorsque la matière est retirée d'un liquide contenant des solides en suspension, la vitesse de la matière échantillonnée change à mesure qu'elle entre dans l'outil d'échantillonnage. Les particules les plus grandes ou les plus denses (en raison de leur inertie) sont moins susceptibles d'être introduites dans l'outil d'échantillonnage que les particules plus petites ou plus légères (qui ont moins d'inertie). Comme l'aspiration provoque un changement de vitesse, nous ne recommandons pas l'usage d'un outil qui échantillonne par succion (p. ex., une pipette). Pour causer le moins de perturbation, il est recommandé d'utiliser un échantillonneur à tube ouvert ou une paille. Lorsqu'on utilise un tel outil, on doit l'insérer lentement dans le liquide ou la bouillie afin de minimiser toute perturbation, ce qui accroît la probabilité d'une représentation équiprobable de toutes les particules, quelle que soient leur taille ou leur masse volumique. Il est également essentiel que les niveaux à l'intérieur et à l'extérieur de la paille demeurent constants en tout temps pour permettre une sélection équiprobable de la dimension verticale. Si on utilise un tube ouvert, il est important que le contenant ait des côtés parallèles pour représenter proportionnellement le haut et le bas (figure 8). Une autre approche pour les liquides à faible viscosité contenant des matières en suspension consiste à utiliser un séparateur à batteur, qui maintient les particules solides en mouvement pendant le processus de sélection (figure 9).

Remarque : Les termes *homogénéisateur*, *homogénéisation* et *homogénéisé* (en fait, tous les termes dérivés du mot «*homogène*») sont couramment utilisés dans les laboratoires et ne désignent pas un type de force, d'équipement ou d'état de la matière particulier. Ce ne sont pas des termes scientifiques précis, et une «*matière homogène*» est un état idéal qui n'est jamais atteint. Toutes les matières restent hétérogènes dans une certaine mesure. Ces termes ne devraient pas être utilisés dans les protocoles, les modes opératoires normalisés ou les instructions de travail.

Délimitation correcte :
Les volumes sont
représentés en bonnes
proportions.



Délimitation incorrecte :
Les volumes ne sont pas
représentés en bonnes
proportions.



Figure 8. Exemples de délimitation correcte et incorrecte d'un prélèvement : A) un tube ouvert dans un liquide multiphasique (huile d'olive et vinaigre de vin rouge) dans un cylindre ; B) un tube ouvert dans un liquide multiphasique (huile d'olive et vinaigre de vin rouge) dans un erlenmeyer.

© Lawrence Novotny et Nancy Thiex (Thiex Laboratory Solutions LLC, Brookings, South Dakota).

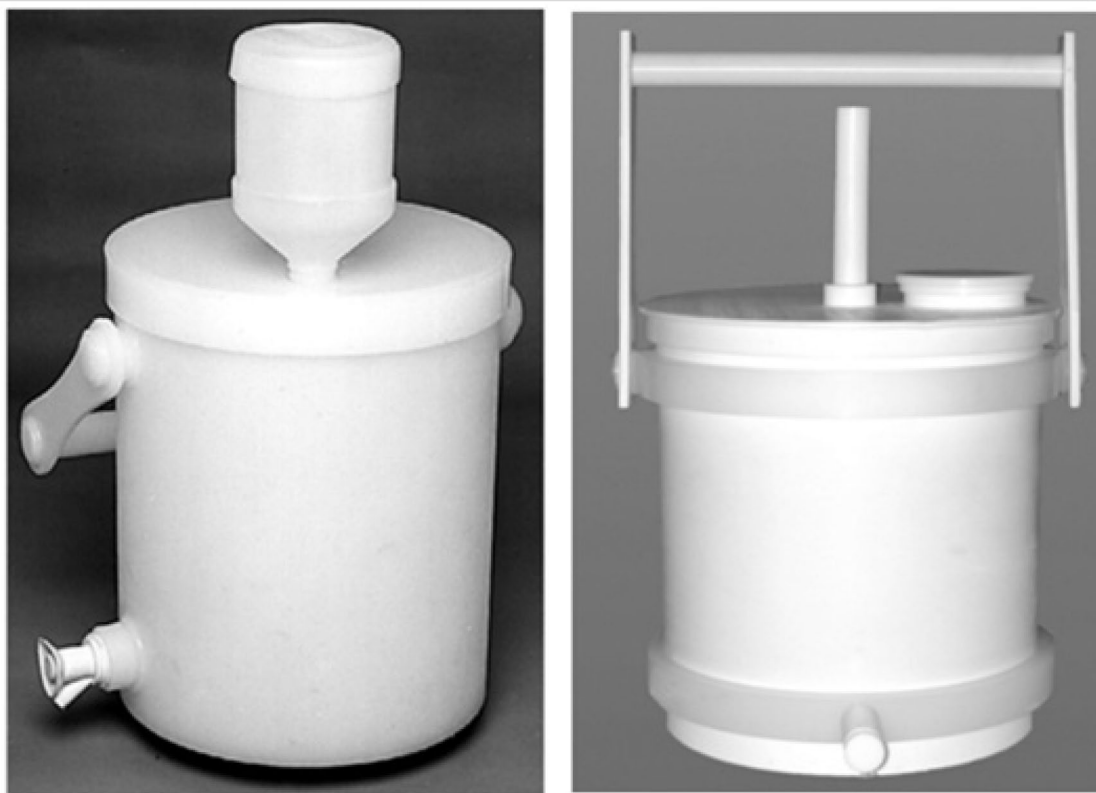


Figure 9. Séparateur à batteur. Image de gauche tirée de Capel et Larson (1996). Image de droite tirée du *USGS National Field Manual*.

Semi-solides et solides

Pour que l'échantillon soit rigoureux, le dispositif d'échantillonnage doit permettre la sélection équiprobable de toutes les particules à l'instar des liquides et des bouillies. À cause de leur taille, de leur emplacement, de leur masse volumique et d'autres caractéristiques certaines particules plus difficiles à représenter. Dans le cas d'une matière fluide dont les particules présentent un éventail de tailles, la ségrégation peut rendre difficile la représentation de toutes les tailles, particulièrement les fines. En effet, les particules fines et denses se décantent souvent au fond du contenant, elles ont tendance à s'éloigner du dispositif de prélèvement et, si on utilise des cuillères ou des spatules pour sélectionner des matières qui s'étalent sur des surfaces plates, elles seront souvent exclues. Pour éviter une telle exclusion préférentielle des grosses particules en raison de leur taille, l'ouverture de l'outil d'échantillonnage doit être au moins trois fois aussi grande que la plus grosse particule. Dans le cas des matières non fluides qui sont « collantes », la ségrégation des particules fines peut être moins préoccupante. Dans la plupart des cas, toute la matière doit être retirée de son contenant avant qu'on puisse la sélectionner.

On ne doit pas échantillonner les solides directement au haut des flacons, comme on le fait couramment, car il est impossible d'obtenir une sélection équiprobable, et on ne peut ainsi obtenir un échantillon rigoureux.

Si une matière fluide est déversée en une colonne allongée, un prélèvement (une tranche) pris sur toute la largeur et la profondeur de la matière est la bonne méthode de prélèvement pour éliminer l'EDI. Si on donne à la matière — fluide ou non — la forme d'une colonne aplatie d'épaisseur uniforme, faire un prélèvement sur toute la profondeur est la bonne méthode de prélèvement pour éliminer l'EDI. Toute la tranche ou tout le cœur doit être prélevé pour éviter l'EEI. Pour prélever une tranche dans un solide fluide unidimensionnel, on utilise une spatule carrée dont les parois latérales sont suffisamment hautes pour contenir cette tranche, ce qui peut être difficile avec de grandes quantités de matière. Il est quasi impossible de prélever le cœur d'un solide fluide bidimensionnel, car la portion supérieure est toujours sélectionnée, mais la portion tout au fond est rarement sélectionnée ou récupérée correctement. Il est plus facile de prélever le cœur d'un solide bidimensionnel non fluide, car les particules fines sont très peu ségrégées. Les conséquences sont fortement atténuées lorsque les particules ont une taille uniforme. La fragmentation des particules pour obtenir une taille plus uniforme avant d'utiliser une de ces techniques de sélection, permettra d'atténuer les problèmes découlant de la ségrégation, sauf dans les cas où l'analyte est libéré. Le lecteur trouvera de plus amples explications dans la section « Techniques et équipement de réduction de masse » à la page 37.

La figure 10 présente divers outils d'échantillonnage permettant de prélever des échantillons rigoureux d'une matière unidimensionnelle. Les outils les plus communs, notamment la spatule plate et la spatule en forme de cuillère, ne sont pas adaptés aux matières ayant un éventail de tailles de particules. Le meilleur outil est plutôt la spatule carrée, qui ne biaise pas la taille des

particules (figures 5 et 10). Lorsqu'une matière est fragmentée en particules de taille et de forme uniformes, le choix de l'outil est moins critique. Néanmoins, il faut toujours tenir compte de l'EDI et de l'EEL.

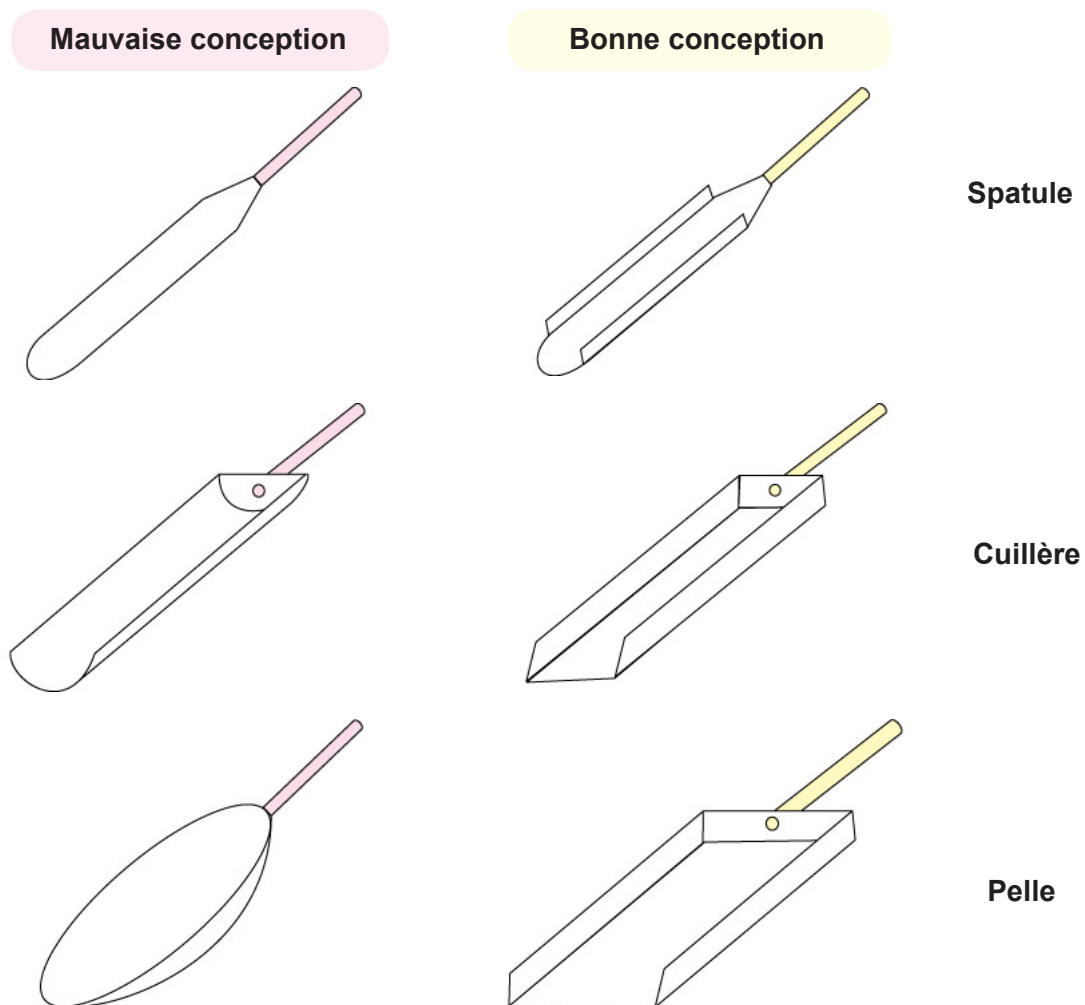


Figure 10. Bonne et mauvaises conceptions d'outils de prélèvement d'échantillons de laboratoire.
 © Francis Pitard Sampling Consultants, Broomfield, Colorado. Reproduit avec permission.

Techniques et matériel de manipulation sans sélection

Les techniques de manipulation sans sélection comprennent la fragmentation, l'élimination des matières étrangères, la préservation et le conditionnement (p. ex., congélation, séchage). Le présent document traite surtout de la fragmentation, en raison de son importance pour contrôler la variance de l'EFE pendant les processus de sélection subséquents.

Points à prendre en compte concernant l'équipement de fragmentation

Les exigences sur la fragmentation appropriée varient grandement et dépendent des caractéristiques physiques et chimiques de la matière. On trouvera à la page 30, les points à considérer lors du choix des dispositifs de fragmentation.

L'usure des plaques de broyage ou les bords de coupe des dispositifs de fragmentation est inévitable et on doit les surveiller. Cette usure peut causer : 1) une taille et une forme indésirables des particules, ainsi qu'une mauvaise distribution granulométrique, 2) une erreur de contamination et d'autres erreurs systématiques, et 3) des problèmes de sécurité. Les surfaces de ces dispositifs doivent être plus dures que la matière à fragmenter. Si, à des fins de fragmentation, on refroidit ou fragilise la matière à l'aide de la glace sèche ou d'azote liquide, il faudra tenir compte de la dureté de la matière fragilisée. Les éléments de coupe ou de broyage sont généralement faits d'acier, d'acier inoxydable, de titane, de carbure de tungstène, d'agate ou de porcelaine dure.

De nombreuses techniques permettent de réduire la production indésirable de chaleur pendant la fragmentation. Certains dispositifs sont pourvus d'accessoires facultatifs d'écoulement qui permettent le broyage en continu d'un grand débit de matière tout en réduisant l'échauffement au minimum. Le refroidissement de l'équipement et de la matière avant sa fragmentation (p. ex., par congélation) ou pendant la fragmentation (p. ex., par ajout de glace sèche) peut permettre d'obvier à la production de chaleur. Pour éviter la production excessive de chaleur lorsque l'on fragmente une quantité importante de matière pour obtenir des particules fines, il peut être avantageux de procéder à un premier broyage grossier (p. ex., pour obtenir des particules de 6 mm), suivi d'un broyage fin (p. ex., pour obtenir des particules de 0,75 mm).

Il est impossible de fragmenter des échantillons de laboratoire sans perdre de minuscules infimes de matière, ce qui donne lieu à une ERM négligeable. Toutefois, une grande perte de matière pendant la fragmentation engendre une ERM inacceptable et peut être une source de contamination, voire un danger pour la sécurité en raison de la poussière ou de la contamination.

L'uniformité de la taille et distribution finales des particules est importante pour tout processus de fragmentation. Une large plage de tailles de particules accroît le risque d'une HD importante. Certaines techniques ou certains équipements, comme les hachoirs, les mélangeurs et les outils à main, produisent un large éventail de tailles de particule. Avec toutes les techniques de fragmentation, spécialement celles qui ne permettent pas de contrôler directement la taille des

Points à considérer lors du choix de l'équipement de fragmentation

Propriétés initiales de la matière

- ▶ État de la matière
 - ▷ liquides ou bouillies
 - ▷ semi-solides ou solides
- ▶ Dureté des solides (voir l'échelle de Mohs pour le degré de dureté des matériaux ou de fermeté des matières comme les tissus, les végétaux et les aliments humides pour humains ou animaux)
- ▶ Fluidité de la matière
 - ▷ teneur en gras ou en huile de la matière
 - ▷ teneur en humidité de la matière
 - ▷ teneur en sucre de la matière
 - ▷ géométrie des particules
- ▶ Taille initiale des particules de la matière

Caractéristiques désirées de la taille des particules

- ▶ Taille désirée des particules
- ▶ Plage désirée de taille des particules

Capacité

- ▶ Masse initiale des échantillons à fragmenter
- ▶ Nombre d'échantillons à fragmenter

Réduction des erreurs systématiques

- ▶ Réduction de l'EME
 - ▷ élimination complète des matières étrangères sans élimination de la matière associée à l'unité de décision
- ▶ Réduction de l'ERM
 - ▷ éviter la perte de toute matière (p. ex., fines, poussières, substances volatiles)
 - ▷ éviter adsorption de l'analyte
- ▶ Réduction de l'EIC
 - ▷ toutes les parties qui entrent en contact avec l'échantillon devraient être inertes
- ▶ Réduction de l'EIA
 - ▷ maîtrise de la production de chaleur
 - ▷ maîtrise des changements d'humidité
 - ▷ évitement de réactions chimiques pendant la fragmentation
 - ▷ maintien de la stérilité

Conception de l'équipement

- ▶ Nettoyage facile
- ▶ Facilité d'utilisation
- ▶ Fiabilité
- ▶ Polyvalence afin de permettre la manipulation d'un large éventail de matières

particules (p. ex., broyeurs à mâchoire, mélangeurs, outils à main), on devrait évaluer la taille résultante des particules, particulièrement celle des plus grosses particules. Cette évaluation peut être faite par tamisage ou par d'autres types d'analyse de la taille des particules.

Équipement de fragmentation

On a souvent tenté de classer les équipements de fragmentation en fonction de la taille des particules produites, ou selon leur mode d'action. Or, selon Lowrison (1974), une « classification claire et sans ambiguïté des types d'équipement n'est pas possible ». L'industrie n'a adopté aucune classification ou terminologie normalisée. Souvent les fabricants ont défini des catégories en se fondant sur leurs propres équipements ou en fonction des caractéristiques de leurs modèles.

Dans le présent document, nous regroupons les dispositifs de fragmentation selon deux grandes modes d'action physique utilisée : le broyage et la coupe. L'équipement de coupe utilise des couteaux, des lames ou des rotors pour découper la matière en plus petits morceaux. L'équipement de broyage fragmenter davantage la matière par l'application d'une force. Certains équipements utilisent les deux types de force, mais l'une d'elles prédomine.

Diverses techniques peuvent être employées pour faciliter la fragmentation. Il s'agit notamment de l'élimination de l'humidité ou de la fragilisation par congélation. L'élimination de l'humidité s'effectue par « séchage » à diverses températures allant de la lyophilisation au séchage à la température ambiante, et au séchage au four. La fragilisation est réalisée avant la fragmentation par congélation ou par l'ajout de glace sèche ou de gaz liquides, comme l'azote liquide. Dans certains cas, on peut ajouter directement de la glace sèche à la matière lors de sa fragmentation.

Vous trouverez plus bas une description des différents types d'équipement d'usage courant.

Remarque : Le site web http://www.aafco.org/Portals/0/SiteContent/Laboratory/Comminution_Equipment.pdf présente une liste des appareils de fragmentation communs.

Équipement de broyage

Broyeurs à mâchoires : Un broyeur comprime et fragmente la matière dans une chambre entre deux mâchoires solides, l'une stationnaire et l'autre mobile, toutes deux faites d'acier trempé, présentant parfois un revêtement tel que du carbure de tungstène. Les mâchoires sont situées entre deux panneaux épais qui forment un conduit qui se rétrécit vers le bas en direction de la goulotte de décharge réglable. La configuration conique permet une action de broyage progressive depuis la trémie de remplissage jusqu'à la goulotte de décharge. L'écart entre les mâchoires s'ajuste, ce qui permet de réguler le broyage et d'obtenir des particules d'une taille maximale reproductible. Puisque ces appareils peuvent recevoir des particules d'une grande taille initiale, on peut les employer pour réduire les matières grossières.

Broyeurs à disques : Les broyeurs à disque pulvérisent la matière entre un disque stationnaire et un disque de broyage rotatif. Les disques peuvent être lisses ou être pourvus de dents (les disques pourvus de dents sont appelés broyeurs à meules). La matière

est amenée par gravité au centre du disque stationnaire et est moulue de plus en plus finement à mesure qu'elle se déplace jusqu'à ce qu'elle soit rejetée au bord extérieur des disques. Pour régler la taille finale des particules, on ajuste l'espacement des disques. Les broyeurs à disque sont utilisés pour les matières tendres à moyennement dures, et également pour broyer les matières fibreuses en mode continu ou par lots.

Broyeurs à impact : Les broyeurs à impact possèdent une pièce mobile qui entre en collision rapide avec une partie stationnaire, ce qui comprime et fracture la matière. Ces broyeurs sont généralement de grande taille, mais il existe des modèles de laboratoire. Parmi les marteaux rotatifs, on retrouve le marteau pendulaire, qui est conçu pour briser des morceaux relativement grands. Dans ces broyeurs, la fragmentation se poursuit à chaque impact subséquent avec le caisson ou le tamis. Un broyeur à marteaux est un type commun de broyeur à impact.

Broyeurs à boulets : Les broyeurs à boulets sont également appelés broyeurs à barres, broyeurs à billes ou broyeurs à galets. Les broyeurs à boulets pulvérisent la matière par impact, grâce à des boulets durs à l'intérieur d'une cuve ou d'une chambre de broyage fermée. La matière est placée dans une chambre (ou cuve), pourvue de boulets de broyage, et elle est mise en rotation. Le débit et l'efficacité du broyage dépendent de la taille et de la forme de la chambre de broyage, de la vitesse de rotation, de la durée du cycle et du nombre, du poids et de la taille des boulets ajoutés à la chambre de broyage. La plus grande limitation des broyeurs à boulets est la durée du cycle, généralement très longue par rapport à d'autres techniques. Les broyeurs à boulets s'utilisent pour fragmenter des matières humides ou sèches.

Broyeurs planétaires : Les broyeurs planétaires utilisent une action planétaire à deux voies pour procéder à une fragmentation rapide en utilisant un impact élevé, ce qui donne une gamme de tailles de particules très étroite. Les matières à fragmenter sont placées dans une chambre pourvue de boulets de broyage, qui est elle-même placée sur une plateforme tournante. Dans l'action planétaire, les boulets tournent dans le sens opposé à celui de la rotation de la plateforme de la chambre et les forces centrifuges s'additionnent ou se soustraient en alternance. Les boulets de broyage roulent à mi-chemin autour des chambres, puis traversent l'intérieur de la chambre pour frapper les parois opposées à grande vitesse. La fragmentation est intensifiée par l'interaction des boulets. L'action planétaire à haute énergie produit une granulométrie étroite des particules avec des durées de cycle plus courtes que le broyeur à boulets classique avec culbutage par gravité. On peut utiliser ce type de broyeur avec les matières tendres à dures ou les matières cassantes, pour mélanger les matières, ou encore pour émulsifier les suspensions et les pâtes.

Broyeurs à godet vibrants ou broyeurs à anneau et rondelle : Les broyeurs à godet vibrants ou à anneau et rondelle utilisent de l'énergie à fort impact pour réduire la taille des particules. À l'intérieur d'une chambre, un disque ou un disque et un ensemble d'anneau sont accélérés par la force centrifuge ou mis en vibration. On emploie fréquemment ces broyeurs pour les matières dures, telles que les sols agricoles.

Broyeurs cryogéniques : Les broyeurs cryogéniques utilisent un bain d'azote liquide et un solénoïde pour broyer la matière. Le solénoïde fait osciller magnétiquement un impacteur en acier entre 2 bouchons stationnaires à l'intérieur d'une fiole. La matière

est placée à l'intérieur de cette fiole, et celle-ci est immergée dans un bain cryogénique d'azote liquide. L'azote liquide fragilise le matériau, ce qui en facilite la pulvérisation par l'impacteur. Ces broyeurs ont une capacité limitée, mais des broyeurs de plus grande capacité sont disponibles. Les avantages sont la possibilité de traiter une grande variété de matières humides, molles et fibreuses, ainsi que la possibilité de produire des particules très fines par rapport à d'autres techniques de fragmentation.

Broyeurs à mortier : Les broyeurs à mortier sont une version automatisée du mortier et du pilon. Un pilon gradué est relié à un moteur à vitesse variable au-dessus d'un bol, et la matière est broyée entre le bol de broyage et le bras de broyage (ou pilon). Les broyeurs à mortier peuvent être utilisés aussi bien pour le broyage à sec que pour le broyage humide. Plus le temps de broyage est long, plus les particules finales seront petites.

Broyeurs à couteaux ("cross-beater") : Les broyeurs mixtes de ce type combinent la force de coupe de cisaillement et le broyage pour réduire la taille des particules. Les matières sont introduites par une trémie directement dans le centre de la chambre de broyage, où elles sont capturées par le fléau et broyées entre les plaques d'impaction du fléau et l'élément de broyage dentelé. La taille des particules est réduite jusqu'à ce qu'elles soient suffisamment petites pour traverser un tamis.

Broyeurs de tissu : Les broyeurs de tissu se composent d'un pilon qui s'adapte parfaitement à l'intérieur d'un tube. Le mouvement du pilon à l'intérieur du tube crée l'action de broyage. Les composants sont en verre, en plastique, en Téflon ou en acier inoxydable. Le pilon peut être actionné à la main ou à l'aide d'un moteur. Certains broyeurs de tissu sont limités par leur faible capacité.

Mélangeurs à pales/péristaltiques/à sac : Dans ce type de mélangeur, la matière est placée dans une pochette en plastique scellée et insérée entre deux pales. Une des pales se déplace dans un mouvement de fouet contre l'autre pale, en pulvérisant ou liquéfiant la matière dans la pochette. Ces mélangeurs sont couramment utilisés pour macérer les matières en vue d'une analyse microbiologique. On ne doit pas broyer de cette façon les matériaux contenant des os ou des objets pointus ou saillants qui pourraient perforer la pochette en plastique.

Outils à la main : On peut employer des outils manuels comme les marteaux, les maillets, les mortiers et les pilons pour fragmenter de gros morceaux en plus petits morceaux. La taille finale des particules et leur uniformité dépendent de l'analyste. Les outils à main s'emploient pour amener les matières à une taille suffisante pour pouvoir les introduire dans l'ouverture d'autres équipements de broyage.

Équipement de coupe/cisaillement

Broyeurs à couteaux/cisailles : Les broyeurs à couteaux utilisent des lames ou des rotors pour cisailer ou couper la matière. Pour bon nombre de broyeurs de ce type, il existe des dispositifs d'écoulement qui permettent le broyage continu d'une grande quantité de matière. La taille finale des particules dépend de la taille des ouvertures du tamis. On peut classer les broyeurs à couteaux en deux sous-catégories : 1) les broyeurs à lames tournantes et à lames stationnaires, ou 2) les broyeurs à lames tournantes avec soit un

tamis, soit un anneau de broyage abrasif.

Broyeurs à lames tournantes et à lames stationnaires : La matière est acheminée entre les lames stationnaires à l'intérieur de la chambre et les lames tournantes sur le rotor, jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment fine pour passer à travers le tamis dans le récipient collecteur. Les broyeurs à couteaux sont conçus pour manipuler les matières sèches, dures, semi-dures, tendres, élastiques et fibreuses.

Broyeurs à lames tournantes et tamis/anneau de broyage : La matière est coupée entre les lames rotatives et un tamis ou un anneau de broyage. Il arrive fréquemment que ces broyeurs combinent les forces de broyage et de coupe ou de cisaillement fournies par des rotors à grande vitesse pour broyer rapidement les matières molles à semi-dures et les matières fibreuses. Ces types de broyeurs sont couramment appelés broyeurs centrifuges, cyclones ou broyeurs à rotor.

Hachoirs : Les hachoirs utilisent des lames ou des couteaux tournants pour couper ou hacher les matières semi-humides, molles ou fibreuses. Selon leur mode de coupe, les hachoirs peuvent être classés en deux catégories : hachoirs à couteaux ou bols hachoirs.

Hachoirs à couteaux : La matière est acheminée par une vis sans fin vers une filière stationnaire ou amenée vers une lisière stationnaire, contre laquelle des couteaux ou des lames tournent pour la fragmenter. La taille de la particule dépend du diamètre du trou dans la filière (comme dans un hachoir à viande) ou la vitesse d'alimentation de la matière à travers du bord (comme dans un hachoir à fourrage, modèle de laboratoire) et la vitesse des couteaux rotatifs (dans les deux types).

Bols hachoirs : Les lames tournent à une grande vitesse à l'intérieur d'un bol fermé. Les lames peuvent être disposées dans le même plan ou dans des plans ou angles différents afin de faciliter le broyage en fonction de la taille du bol. La consistance et la taille des particules du produit final haché varieront selon les caractéristiques de la matière initiale.

Mélangeurs : Les mélangeurs utilisent des lames tournant à grande vitesse à l'intérieur d'un contenant pour broyer les matières. Les mélangeurs peuvent être classés en 2 types : mélangeurs stationnaires et mélangeurs à immersion.

Mélangeurs stationnaires : Les lames tournantes, qui se trouvent au fond du conteneur, sont petites par rapport au volume total du conteneur. Le conteneur est conçu pour propulser la matière dans un vortex, de sorte qu'elle rencontre de façon répétée les lames.

Mélangeurs à immersion : Les lames tournantes se trouvent à l'intérieur d'un arbre (généralement appelé stator), qui est fixé à un moteur. L'ensemble de lames (généralement appelé sonde) est inséré dans un conteneur et le mélangeur est déplacé à travers la matière, ou encore la sonde peut être fixée sur un support et le conteneur peut être déplacé.

Outils à main : On peut procéder au broyage manuel à l'aide de divers outils à main : ciseaux, tondeuses, sécateurs, couteaux, coupe-papier, scies et hachoirs à salade. La taille finale des particules et leur uniformité dépendent de l'analyste. Les outils à main s'emploient pour amener les matières à une taille suffisante pour pouvoir les introduire dans l'ouverture d'autres équipements de broyage.

Techniques et appareils de mélange

Les mélanges peuvent être réalisés à l'aide de plusieurs types de mouvements manuels ou automatisés : agitation, secouage, roulement, tourbillonnement, mélange, malaxage en 8 et battage. De nombreux laboratoires utilisent ces techniques sur une base régulière pour réduire l'hétérogénéité de la distribution avant de procéder à la sélection de la matière. Or, cette action est plus illusoire qu'efficace. En fait, le mélange peut hausser l'hétérogénéité de la distribution en favorisant la ségrégation des matières ayant des tailles, des formes et des densités de particules différentes, et l'action de mélanger n'a aucun impact sur l'hétérogénéité de la composition. Dans le cas de matières dans lesquelles les fines ne se séparent pas facilement, un mélange adéquat peut réduire l'hétérogénéité de distribution. Le mélange n'est pas efficace si le contenant est plein ou presque plein (p. ex., aux deux tiers).

Avec de nombreuses techniques de mélange automatisé (p. ex., mélangeurs à cône), l'homogénéité de la distribution peut baisser pendant l'opération de mélange; cependant l'homogénéité de la distribution peut augmenter lorsque l'opération de mélange est arrêtée et augmente encore plus lorsque le matériel est enlevé de l'équipement. Pour réduire au minimum la ségrégation lors du retrait de la matière, celle-ci doit être uniforme sur les plans de la taille, de la forme et de la densité des particules. Aucun équipement de broyage ne produira des particules ayant une taille et une forme totalement uniformes. Cependant, certains équipements produiront une meilleure répartition granulométrique (broyeurs par coupe ou cisaillement avec des tamis) que d'autres (mélangeurs).

L'approche appropriée pour réduire l'hétérogénéité de la distribution consiste à faire plusieurs prélèvements, ce qui est une technique efficace pour toutes les matières. Si l'on effectue un mélange, on devrait s'assurer que la technique de mélange réduit la HD et donc l'évaluer au moyen d'un test de performance (voir ISO, 2012). Le mélange n'élimine jamais la nécessité de faire plusieurs prélèvements.

Techniques et équipement de sélection

Par processus de sélection, on entend le prélèvement physique d'une masse au sein d'une plus grande. Les processus de sélection peuvent se produire à de nombreux points, à commencer par la sélection de premier niveau, et culminer avec la sélection de la prise d'essai. Pour réduire l'EFE, un processus de sélection peut être précédé d'un processus sans sélection. On peut

diviser les processus de sélection en deux catégories :

- ▶ sélection d'une masse plus petite à partir d'une masse plus grande (réduction de masse);
- ▶ division d'une masse en deux ou plusieurs prises égales (fractionnement).

L'encadré plus bas énumère les points à considérer lors du choix de l'équipement et des outils de sélection. Remarque : Même si la division d'une masse en deux ou plusieurs prises égales est techniquement une réduction de masse, le terme « réduction de masse » est réservé à la première catégorie (sélection d'une masse plus petite représentative à partir d'une masse plus grande) et le terme « fractionnement » est réservé à la création de plusieurs prises égales.

Éléments à considérer lors du choix des équipements et outils de sélection

Propriétés de la matière

- ▶ État de la matière (liquide, bouillies, semi-solide, solide)
- ▶ Fluidité de la matière
- ▶ Taille des particules de la matière

Capacité

- ▶ Masse de l'échantillon initial et de l'échantillon final
- ▶ Débit

Dimension de la matière

- ▶ Unidimensionnelle (linéaire)
- ▶ Bidimensionnelle
- ▶ Tridimensionnelle

Réduction de l'erreur systématique

- ▶ Réduction de l'erreur de délimitation des prélèvements
- ▶ Réduction de l'erreur d'extraction des prélèvements
- ▶ Réduction de l'erreur due à l'introduction d'une contamination
- ▶ Réduction de l'erreur d'intégrité de l'analyte
- ▶ Réduction de l'erreur de pesée des prélèvements

Conception de l'équipement

- ▶ Facile à nettoyer
- ▶ Facile à utiliser
- ▶ Fiabilité
- ▶ Permet la collecte de prélèvements de masse ou de volume équivalent ou proportionnel

Techniques et équipement de réduction de masse

Le laboratoire doit être attentif aux exigences d'avoir des masses et prélèvements suffisants, à la rigueur de l'échantillon, ainsi qu'aux possibilités d'erreurs systématiques lors de chaque réduction de masse. Puisque la précision de toutes les techniques de réduction de masse dépend de l'analyste, il est essentiel qu'il soit bien formé.

Techniques de réduction de masse pour les solides et les semi-solides

Seules deux techniques de réduction de masse pour les semi-solides et solides non fluides existent : les galettes unidimensionnelles ou bidimensionnelles. Pour les solides fluides, en plus des galettes unidimensionnelles ou bidimensionnelles, on peut recourir aux techniques de fractionnement (voir la description au début de la page 42).

Galettes linéaires (unidimensionnelles) — On forme une galette linéaire en versant tout l'échantillon hors du contenant en une ligne allongée. La surface sur laquelle on verse la matière est habituellement recouverte d'une couche de matière inerte (p. ex., feuille d'aluminium ou de papier). La matière à échantillonner peut être versée en un seul passage ou en un mouvement de va-et-vient. On effectue chaque prélèvement en retirant une tranche sur la largeur et la profondeur entières de la galette linéaire, aux endroits voulus (figure 11). Les prélèvements doivent être de masse ou de volume proportionnel (pour limiter l'EPP) et pris à des endroits systématiquement aléatoires tout le long de la galette. Si la galette est d'une épaisseur et d'une largeur uniformes, tous les prélèvements devraient avoir la même masse, ce qui permet de limiter l'EPP. La technique perturbe la galette, surtout les petites galettes. Au besoin, on peut reformer la galette perpendiculairement à la galette originale pour recueillir des prélèvements supplémentaires (figure 11B). Il est essentiel d'utiliser une cuillère carrée avec des côtés parallèles dont les parois sont suffisamment hautes et longues pour sélectionner toute la largeur et la hauteur de la galette linéaire. L'utilisation d'une galette linéaire donne de bons résultats avec de petites quantités de matière.

Galettes bidimensionnelles — On forme une galette bidimensionnelles en aplatissant l'échantillon entier à l'aide d'un outil à bords droits, jusqu'à obtenir une épaisseur ne dépassant pas généralement 1 cm. La surface sur laquelle la matière est versée est habituellement recouverte d'une couche de matière inerte (p. ex., feuille d'aluminium ou de papier) pour former la galette. La forme finale (rectangulaire, circulaire ou irrégulière) de la galette n'est pas importante, mais il est essentiel que sa profondeur soit uniforme. On doit former la galette en manipulant le moins possible la matière pour éviter la ségrégation des fines au fond. On effectue chaque prélèvement en retirant une colonne verticale entière de la matière à l'emplacement du prélèvement (figure 12). Il est techniquement impossible de prélever une colonne parfaitement verticale d'une galette parce que l'outil sélectionnera toujours plus de matière au sommet qu'au fond (ce qui

provoque une EDI et une EEI). Toutefois l'erreur peut être atténuée si la matière a été fragmentée de manière à ce que la taille et la forme des particules soient uniformes. On effectue des prélèvements de masse égale ou proportionnelle (pour diminuer l'EPP) à des endroits systématiquement aléatoires sur toute la surface de la galette. Il n'existe pas de cuillère ayant la forme idéale pour prélever un échantillon dans une galette bidimensionnelle. Une fragmentation appropriée et l'utilisation d'un outil qui imite une colonne verticale pourront néanmoins donner de bons résultats.

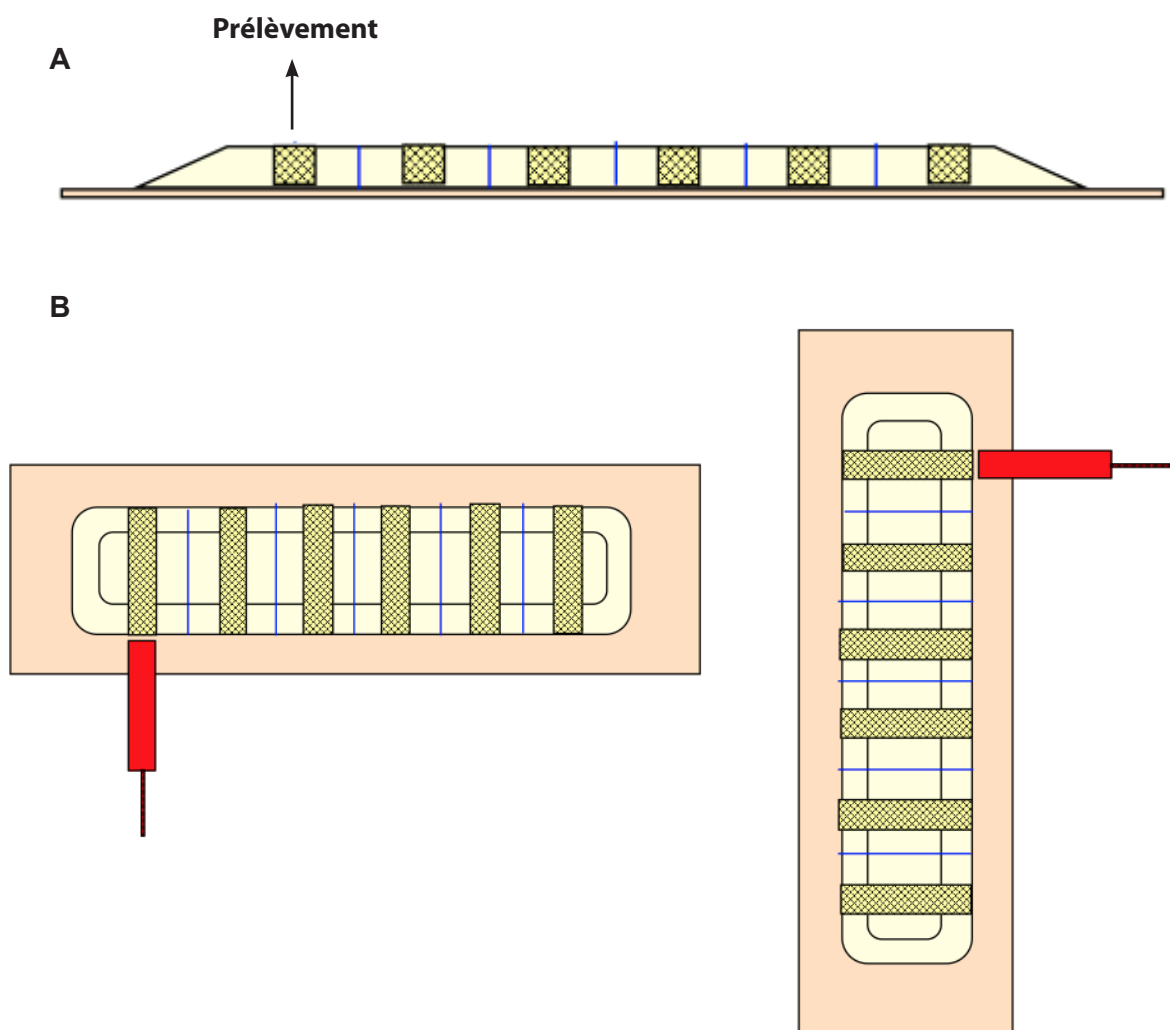
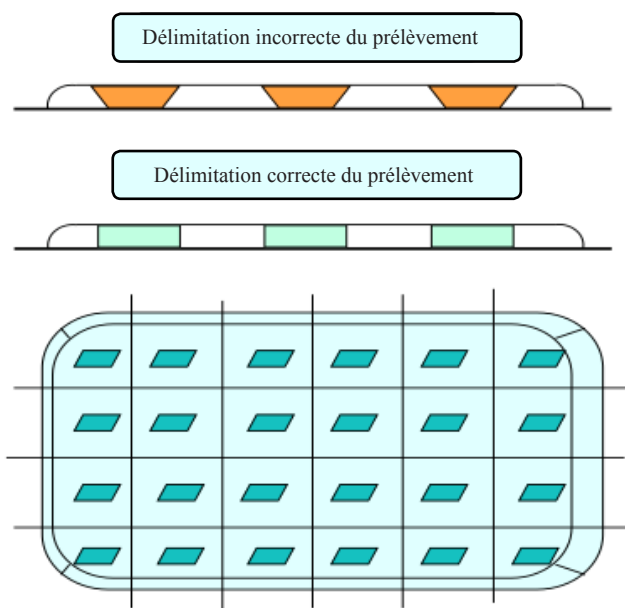


Figure 11. A) Vue latérale et B) vue plongeante d'une galette linéaire. Chaque prise ombragée représente un prélèvement. Dans une galette linéaire, il n'est pas difficile d'obtenir une délimitation correcte. Au besoin, on reforme la galette et on répète jusqu'à l'obtention du nombre voulu de prélèvements. © Francis Pitard Sampling Consultants, Broomfield, Colorado. Reproduit avec permission.

A



B



C



Figure 12. A) Illustrations d'une galette bidimensionnelles montrant une délimitation incorrecte du prélèvement et une autre correcte. Pour une galette bidimensionnelle, il est difficile d'obtenir une délimitation correcte. © Francis Pitard Sampling Consultants. Reproduit avec permission. B) Galette bidimensionnelle d'un échantillon de sol à analyser. Photographie : © Diane Anderson (Agriculture & Priority Pollutants Laboratories Inc., Clovis, California), 2017. C) Galette bidimensionnelle d'un échantillon de chanvre à analyser. Photographie : New York State Department of Agriculture and Markets, Albany, New York.

MISE EN GARDE

Lorsque l'on utilise un processus de sélection d'une matière en deux dimensions, on doit faire attention, car il est extrêmement difficile, voire impossible, de maîtriser l'EDI. Avant de recourir à une technique de sélection d'une matière en deux dimensions, on doit optimiser la technique en fonction de la matière en cause. Il n'existe aucune technique générique pour sélectionner une matière en deux dimensions. On doit utiliser un protocole propre à chaque matière.

Techniques de réduction de masse pour les liquides et les bouillies

Le défi avec la réduction de masse des liquides et des bouillies est de tenir compte de la présence de solides dans le liquide. Les liquides dont il est le plus facile de réduire la masse sont des liquides monophasiques sans solides, ou encore les liquides dans lesquels les solides sont présents, mais ne font pas partie de l'unité de décision (en d'autres mots, ces solides sont des matières étrangères).

Liquide monophasique sans solides — La technique de réduction de masse des liquides monophasiques sans solides est très simple : il s'agit de verser ou de retirer un prélèvement à l'aide de tout outil. Un seul prélèvement doit être sélectionné.

Liquides multiphasiques sans solides — Dans certains cas, les phases individuelles d'un liquide multiphasique peuvent être mélangées pour obtenir temporairement une seule phase. Pour ces matières (p. ex., le lait), il s'agit de bien la mélanger, puis d'en réduire la masse comme pour un liquide monophasique. Il est critique que les phases restent totalement mélangées jusqu'à ce qu'à la fin de la sélection. Il est recommandé de produire et valider des protocoles de mélange pour chaque liquide multiphasique. Lorsque l'on ne peut pas mélanger les phases ou lorsqu'il n'est pas souhaitable de le faire, on peut recourir à deux techniques. La première consiste à séparer complètement les phases et à réduire la masse de chaque phase séparément comme si chacune était un liquide monophasique. Les prises de masse réduites de chaque phase sont ensuite proportionnellement recombinaées, ou on peut séparément analyser chaque prise. La deuxième technique consiste à sélectionner une « carotte cylindrique » sur toute la profondeur de toutes les phases (à l'aide d'un contenant à parois verticales ; voir la figure 8). Il est plus facile d'y parvenir avec un tube ouvert. Cependant, il faut s'assurer de prélever la même quantité de matière à chaque point de la dimension verticale. Avant de retirer le tube, on bouche l'extrémité supérieure du tube et on crée ainsi un vide qui permet de confiner le prélèvement pendant son extraction. On n'a qu'à effectuer un seul prélèvement, car par définition, la HD n'existe que dans la dimension verticale.

Liquides avec solides — La réduction de masse des liquides avec solides en suspension représente l'un des scénarios de réduction de masse les plus difficiles lorsque l'analyte d'intérêt est contenu dans les particules ou est adsorbé sur celles-ci. Dans une telle situation, le problème est que la vitesse du liquide change lorsqu'il pénètre dans l'outil d'échantillonnage. Le changement de vitesse entraîne une sélection non équiprobable des constituants. Effectuer un mélange avant ou pendant la sélection n'atténue pas ce biais.

Il existe plusieurs techniques acceptables pour réduire la masse des liquides contenant des solides en suspension. L'une d'elles consiste à séparer les solides des liquides (par centrifugation ou filtration), à effectuer une analyse séparée et à combiner les résultats mathématiquement. Une deuxième technique consiste à utiliser un batteur pour maintenir les solides en suspension en mouvement pendant le processus de sélection (figure 9). Le mouvement vertical permet la sélection équiprobable des particules les plus grandes et les plus petites.

Une troisième technique consiste à utiliser un tube ouvert d'un diamètre suffisant, inséré dans la matière assez lentement pour qu'il ne perturbe pas le liquide ou les solides en suspension. Avant de retirer le tube, on bouche l'extrémité supérieure du tube et le vide ainsi créé permet de confiner le prélèvement pendant l'extraction. Le prélèvement, une fois retiré, doit être de la même hauteur que le liquide contenu dans le contenant à parois droites. Si la hauteur n'est pas la même, cela implique que de la matière s'est échappée et la prise d'essai au fond du contenant est sous-représentée (ce qui provoque une EEI). Cette technique ne s'applique qu'aux liquides dans lesquels tous les solides peuvent être en suspension, car les particules qui sont déposées ne seront pas représentées de manière adéquate. Un seul prélèvement doit être sélectionné.

Bouillies — On peut réduire la masse des bouillies relativement peu épaisses à l'aide d'un tube ouvert si toutes les matières solides peuvent être mises en suspension. Le diamètre du tube dépend de la taille des particules des solides et de la fluidité de la matière dans le tube. Les bouillies relativement épaisses présentent moins de problèmes pour ce qui est de la sélection préférentielle de la taille des particules. Les bouillies épaisses peuvent généralement être mélangées pour réduire la HD. Si la bouillie ne s'écoule pas facilement, on peut l'échantillonner comme s'il s'agissait d'un semi-solide. Pour toutes les bouillies, lorsque l'on réduit la masse, on doit prendre garde de ne pas séparer les liquides des solides pendant le processus de sélection.

C'est évident, mais... : Certaines pratiques communes de laboratoire devraient rarement être utilisées, voire jamais : secouer et mélanger des solides (particulièrement dans un contenant plein) si on sélectionne par la suite quelques incréments seulement; utiliser une pipette pour prélever un liquide ou une bouillie dans une matière en suspension (même si on la mélange juste avant ou pendant le processus de sélection); ou encore secouer un liquide qui contient des solides pour le mélanger juste avant de verser une prise d'essai.

Techniques et équipement de fractionnement

Il existe trois techniques fondamentales de fractionnement : le fractionnement rotatif, le fractionnement à la pelle et le fractionnement stationnaire. Ces techniques se distinguent par le nombre de prélèvements qu'elles permettent à chaque fractionnement. Toutes choses étant égales par ailleurs, la technique de fractionnement qui donne le plus grand nombre de prélèvements par fractionnement présentera la plus faible ERS. Peu importe la technique de fractionnement, la masse entière doit être divisée. On doit contrôler la masse minimale, la rigueur de l'échantillon et les autres erreurs systématiques. Les techniques de fractionnement ne conviennent toutefois pas à toutes les matières.

Pour réduire l'EFE des fractions, on devrait généralement fragmenter l'entière d'un échantillon de laboratoire avant le fractionnement. Lorsqu'il est nécessaire d'avoir échantillon non traité ou « de réserve » (p. ex., microscopie ou saleté, examen visuel, criblage de graines de mauvaises herbes, analyse à des fins réglementaires, logistique), il sera crucial d'augmenter la masse de l'échantillon primaire afin de réduire l'EFE des fractions.

L'étude d'Allen et Kahn (1970) souvent citée est l'une des premières à avoir comparé l'erreur entre les techniques de fractionnement. Nous présentons l'erreur estimée dans le tableau 1 pour illustrer la relation entre le nombre de prélèvements et l'erreur. Dans le cas des produits alimentaires, on s'attendrait à des erreurs plus importantes. Cependant, la relation entre erreur et nombre de prélèvements serait maintenue. Il ressort clairement du tableau 1 que le quartage ne devrait jamais être utilisé comme technique de sélection.

Tableau 1. Résultats de la séparation d'un mélange de sable contenant des fractions (en masse) de 60 % de sable grossier et de 40 % de sable fin ($P = 0,06$)¹

Technique	Nombre de prélèvements	É.-T. relatif ²	Erreur maximale estimée (%)
Quartage	2	6,81	22,7
Fractionnement stationnaire	10 à 12	1,01	3,4
Fractionnement rotatif	plus que 100	0,125	0,42
Variation aléatoire		0,076	0,25

¹ Adapté des données publiées par Allen et Kahn (1970).

² É.-T. rel. = écart-type relatif.

Dans une autre étude sur les mélanges de blé, de colza et de verre, Peterson et coll. (2004) ont caractérisé et classé 17 techniques en fonction de leur erreur systématique, de leur erreur aléatoire (répétabilité), de la récupération de masse, du facteur humain, du temps de fractionnement et de la facilité de nettoyage. L'article se termine par des recommandations relatives à l'utilisation de divers diviseurs rotatifs et de deux diviseurs stationnaires bien conçus, chacun pourvu de plus de 30 goulottes (plus de 15 prélèvements).

Pour résumer, plus il y aura de prélèvements, moins il y aura d'erreurs de fractionnement, car l'ERS sera réduite. En règle générale, toute technique utilisant moins de 15 à 20 prélèvements par fractionnement est fortement déconseillée, à moins que l'on ait établi que la HD est faible. Les techniques qui utilisent plus de 30 prélèvements sont recommandées. L'utilisation de techniques donnant plusieurs centaines de prélèvements est fortement encouragée.

Diviseurs rotatifs

Un diviseur rotatif se compose d'une trémie d'alimentation (pour permettre un débit continu), d'une goulotte et de récipients rotatifs motorisés (figure 13). À chaque rotation, un prélèvement est livré dans chaque récipient, ce qui permet d'obtenir des centaines de prélèvements par fraction, et on obtient donc une ERS plus faible par fraction que les autres techniques de fractionnement. La technique n'est pas aussi tributaire de l'analyste (facteur humain) que les autres techniques de fractionnement, mais il faut néanmoins être attentif. Cette technique ne s'applique qu'aux solides fluidifiables.

Voici les critères de conception, en plus des critères généraux, propres aux diviseurs rotatifs :

- ▶ L'arête de coupe doit être radiale par rapport au centre (en forme de tarte).
- ▶ Le diviseur doit pouvoir produire des prélèvements de masse équivalente (figure 14).
- ▶ Le diviseur doit être capable de maintenir une vitesse constante pendant le fonctionnement.
- ▶ La chute depuis la goulotte jusqu'aux récipients doit être réduite au minimum afin d'éviter la formation de poussières.

Utilisation correcte d'un diviseur rotatif :

- ▶ Utiliser une trémie et une goulotte pour introduire la matière dans le diviseur rotatif. L'alimentation manuelle entraîne des taux d'alimentation inégaux, et par conséquent le fractionnement ne sera pas uniforme.
- ▶ Régler le débit d'alimentation de manière à ce que la matière s'écoule assez lentement pour que chaque récipient contienne des centaines de fractions.

- Verser toute la masse de la matière dans le dispositif de fractionnement. Si les récipients se remplissent pendant le processus, il faut bien sûr les remplacer par des récipients vides afin que le processus puisse se poursuivre jusqu'à ce que toute la matière soit divisée. On peut ensuite combiner le contenu des récipients pour créer la fraction.
- Après la division, peser (ou inspecter visuellement) chaque récipient pour s'assurer que son contenu a approximativement la même masse ou le même volume de matière. Si les masses ou les volumes ne sont pas égaux, déterminer la cause, corriger puis recombinaison et rediviser. Les volumes inégaux sont habituellement le résultat du blocage du diviseur, ce qui se produit lorsque les matières se chevauchent (figure 14).
- Surveiller le diviseur pour assurer son bon fonctionnement.

Puisque la masse finale de chaque fraction dépend de la masse de la matière de départ et du nombre de récipients, la masse de la fraction obtenue peut ne pas être la masse voulue. On peut combiner plusieurs fractions pour obtenir une fraction plus lourde. On peut aussi combiner une ou plusieurs fractions et procéder de nouveau à une division pour obtenir une fraction de masse plus petite.



Figure 13. Exemples de diviseurs rotatifs, de gauche à droite : modèle de plancher de grande capacité, modèle de table de capacité moyenne, modèle de table de microcapacité.

Source des images : Diviseur rotatif (gauche) : Sepor, Wilmington, Californie; modèle de moyenne capacité (centre) reproduit avec la permission de Heidi Hickes (<http://analyticallab.mt.gov>); modèle de microcapacité (droite) : Quantachrome, Boynton Beach, Floride.



Fractions égales obtenues avec un diviseur rotatif



Fractions inégales obtenues avec un diviseur rotatif

Figure 14. Fractions égales et inégales. Les fractions inégales ne sont jamais acceptables.
© Lawrence Novotny et Nancy Thiex (Thiex Laboratory Solutions LLC, Brookings, Dakota du Sud).

Fractionnement à la pelle

Le fractionnement à la pelle consiste à prélever la matière et à placer les prélèvements dans des récipients individuels pour former les fractions. Cette technique permet d'obtenir le nombre voulu de fractions (de 2 à n). La masse du prélèvement doit être ajustée de sorte que chaque fraction contienne un nombre adéquat de prélèvements (plus grand ou égale à 30). Les prélèvements doivent être séquentiels d'un récipient à l'autre et répétés selon cette séquence jusqu'à ce que toute la matière soit fractionnée (figure 15). La taille du prélèvement doit être uniforme pendant tout le processus de fractionnement (ce qui permet de contrôler l'EPP), et on doit maintenir la rigueur de l'échantillon.

Cette technique présente toutefois des difficultés : le contrôle de l'EPP, le maintien de la rigueur de l'échantillon et l'évitement de l'ERM. Son succès dépend fortement de l'analyste qui doit y consacrer une grande attention. On doit faire preuve de prudence, car l'opérateur peut facilement induire des erreurs. Il est fastidieux avec

cette technique d'effectuer des centaines de prélèvements par fraction. En fonction des critères de qualité des échantillons, entre 30 et 50 prélèvements sont généralement suffisants pour réduire l'ERS. Cette technique est utile pour les semi-solides et les solides fluidifiables ou non, mais le recours au diviseur rotatif est préférable dans le cas des solides fluidifiables.

Le fractionnement à la pelle présente les avantages suivants :

- ▶ On peut l'utiliser en laboratoire ou sur le terrain.
- ▶ Il ne nécessite aucun équipement supplémentaire (p. ex., des diviseurs).
- ▶ Les exigences de nettoyage et de décontamination sont minimales.
- ▶ On peut obtenir n'importe quel nombre de fractions.

La taille ou la masse de chaque prélèvement dépend du nombre de fractions que l'on veut obtenir, de la masse initiale et du nombre de prélèvements nécessaires pour chaque fraction. Vers la fin du processus de fractionnement, il pourra subsister une petite quantité de fines à fractionner. On pourra alors prendre des prélèvements plus petits pour faire en sorte que les fines soient également réparties parmi les fractions.

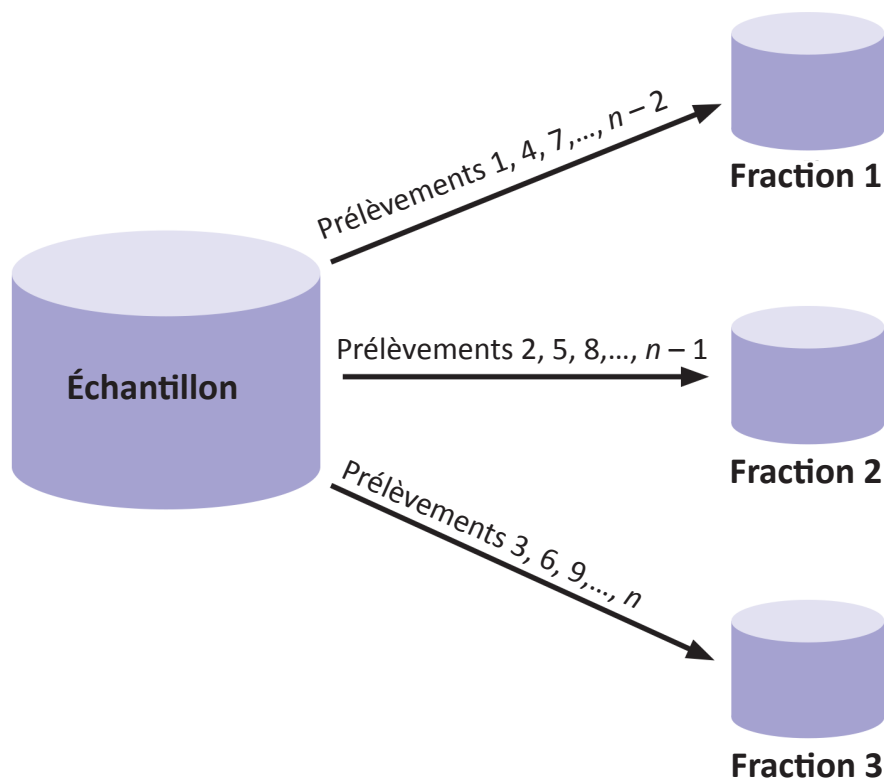


Figure 15. Fractionnement à la pelle.

Diviseurs stationnaires

Les diviseurs à riffles stationnaires sont constitués d'un nombre égal de couloirs inclinés alternativement dans un sens ou l'autre (riffles) qui se vident dans 2 récipients (figure 16). Ils peuvent être munis ou non de cloisons. Les diviseurs à riffles et cloisons sont munis d'une trémie fermée qui est ouverte manuellement pour permettre l'écoulement de la matière vers les goulottes. Une fois insérée dans la trémie, la matière s'écoule immédiatement vers les goulottes. Bien que cette technique soit courante, la plupart des diviseurs stationnaires utilisés dans les laboratoires sont inadéquats, en raison du nombre insuffisant de prélèvements (moins de 30 goulottes est égale à moins de 15 prélèvements ou moins par fraction). Les diviseurs stationnaires pourvus d'un nombre adéquat de goulottes (30 ou plus) peuvent être trop grands pour le laboratoire, ou leurs goulottes peuvent être trop étroites pour de nombreuses utilisations. Les diviseurs stationnaires sont sujets aux erreurs et à la mauvaise utilisation par les analystes qui doivent les employer avec précaution. Dans de rares cas où l'hétérogénéité de distribution est faible et l'erreur tolérable élevée, un diviseur ayant moins de 30 goulottes peut réaliser un fractionnement adéquat. Cela dit, les diviseurs stationnaires ne conviennent pas pour la plupart des analyses d'aliments. Cette technique n'est utilisable qu'avec les solides fluidifiables.



Figure 16. Diviseur stationnaire. Source : James Cox and Sons, Colfax, Californie.

Sécurité

Les dangers associés au processus sans sélection et avec sélection en laboratoire comprennent l'exposition à des substances toxiques ou à des irritants par contact cutané, inhalation ou ingestion, ainsi que les dangers associés à l'utilisation d'un équipement électrique et à des pièces mobiles tranchantes. Les employés doivent être conscients de leur milieu de travail et suivre toutes les politiques de sécurité du laboratoire.

Les aspects de la sécurité dont on doit tenir compte pour les processus sans sélection et avec sélection sont les suivants :

- ▶ Réduire au minimum l'exposition aux substances toxiques ou irritantes (p. ex., antibiotiques, mycotoxines, métaux lourds, contaminants microbiologiques, pesticides) par contact cutané, inhalation ou ingestion. Le recours à l'équipement de sécurité, comme les enceintes de biosécurité ou les hottes de laboratoire, et l'équipement de protection individuelle (p. ex., gants, respirateurs, blouses de laboratoire, etc.) peut être nécessaire, en fonction de l'évaluation des risques.
- ▶ Travailler dans un endroit bien ventilé (p. ex., tables avec tirage vers le bas, hottes, armoires de biosécurité). Pour les matières sèches, utiliser un aspirateur avec filtre HEPA pour nettoyer la hotte, les broyeurs et la zone de travail.
- ▶ Séparer les zones de travail pour réduire au minimum l'exposition des travailleurs et la contamination potentielle du laboratoire.
- ▶ Porter un équipement de protection individuelle approprié (p. ex., gants, sarrau, protection oculaire et auditive, respirateurs et masques antipoussières).
- ▶ Assurer que l'on ait donné une formation adéquate sur l'utilisation correcte de l'équipement.
- ▶ Garder le matériel et les surfaces de travail propres et non encombrées.
- ▶ Vérifier que tous les équipements électriques sont correctement mis à la terre et entretenus.
- ▶ Ne pas porter de vêtements amples qui pourraient se coincer dans l'équipement en mouvement.
- ▶ Optimiser les équipements pour minimiser la production de poussières.

Pour les processus sans sélection (fragmentation), on doit également tenir compte des points suivants :

- ▶ Tenir les mains et les doigts éloignés des pièces mobiles de l'équipement pendant le fractionnement.
- ▶ Ne pas ouvrir les broyeurs tant qu'ils ne sont pas complètement arrêtés.
- ▶ Vérifier que les verrouillages de sécurité de tous les équipements fonctionnent correctement.
- ▶ S'assurer que les gardes et les boucliers sont sur l'équipement et en bon état de fonctionnement.

On réduit souvent la masse des prises d'essai dans le but de réduire l'exposition aux solvants, aux réactifs, etc. Ces efforts de réduction de la masse au minimum compromettent souvent la représentativité de la prise d'essai. Toute réduction de masse, particulièrement la réduction de la masse de la prise d'essai, devrait être validée avec soin pour s'assurer que la masse réduite est suffisante pour limiter la variance de l'EFE.

ASSURANCE DE LA QUALITÉ ET CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

Bien que l'assurance de la qualité (AQ) et le contrôle de la qualité (CQ) soient des éléments cruciaux de l'obtention de données défendables, on les néglige habituellement lors de l'échantillonnage de laboratoire. Puisque l'échantillonnage de laboratoire introduit généralement une erreur beaucoup plus importante que l'erreur d'analyse, on ne devrait pas l'ignorer dans le système global de qualité du laboratoire. Si dans certains cas, l'AQ et le CQ sont semblables à ce qui est déjà intégré aux méthodes d'analyse, dans d'autres, ils seront fondamentalement différents. Dans le présent document, l'AQ et le CQ pour l'élaboration et la validation des protocoles seront traités dans le cadre de l'AQ, tandis que l'AQ et le CQ des activités quotidiennes de production seront traités dans le cadre du CQ.

Assurance de la qualité

Lorsque l'on élabore des protocoles d'échantillonnage en laboratoire, il est essentiel de s'assurer que le champ d'application est bien défini et que l'on aura déterminé quelle sera l'erreur tolérable. Cela n'est pas sans rappeler l'élaboration des méthodes d'analyse. La validation doit démontrer que le protocole correspond au champ d'application souhaité et à l'erreur tolérable décidée antérieurement.

Validation d'un protocole d'échantillonnage de laboratoire

La validation des protocoles d'échantillonnage doit confirmer la rigueur de l'échantillon et s'assurer que l'on dispose d'une masse suffisante et d'un nombre suffisant de prélèvements pour satisfaire aux critères d'erreur. Il existe deux approches en matière de validation. La première consiste à déterminer l'erreur en utilisant la TdE. La deuxième consiste à déterminer expérimentalement l'erreur à partir des résultats des essais. Le nombre de prélèvements n'est généralement validé que par les seules expériences, tandis que le critère de la masse suffisante peut être validé à l'aide de la TdE ou par des expériences.

L'approche s'appuyant sur la TdE pour valider la masse est décrite à l'annexe A. Pour cette approche, il est nécessaire d'avoir une connaissance détaillée des propriétés de la matière pour pouvoir utiliser les équations déterminant l'EFE. L'approche de la TdE peut être très efficace lorsqu'on l'utilise dans une installation de fabrication pour planifier soigneusement l'échantillonnage de matières précises (p. ex., une préparation de médicament de type A pour aliments pour animaux ou un supplément nutritionnel alimentaire). On peut également utiliser la TdE pour estimer la masse en vue d'une validation expérimentale.

Dans le reste de ce chapitre, nous traitons des approches expérimentales. La validation expérimentale de l'échantillonnage de laboratoire peut être conçue de différentes façons. Nous ne

recommandons aucune méthode de validation expérimentale unique puisque chaque analyte, chaque type de matière et chaque situation de laboratoire sont différents. Parmi les possibilités, mentionnons l'extraction d'un échantillon entier, l'utilisation de matières contenant une quantité connue de l'analyte d'intérêt, l'emploi de matières contenant une quantité connue d'un produit de substitution pour l'analyte d'intérêt, ou encore le recours aux traceurs.

Extraction d'un échantillon entier — Une des méthodes permettant de valider les protocoles d'échantillonnage en laboratoire consiste à comparer les résultats de l'analyse de la prise d'essai sélectionnée aux résultats obtenus lorsque l'on analyse l'ensemble de l'échantillon restant (partie non sélectionnée). Si la prise non sélectionnée est trop grande pour un seul processus d'extraction, on peut procéder à plusieurs extractions et combiner proportionnellement ces multiples fractions pour obtenir un seul résultat d'essai afin de représenter toute la matière non sélectionnée. Le processus de sélection sera déclaré valide si l'on constate que ces deux résultats sont comparables.

Matières contenant une quantité connue de l'analyte d'intérêt ou d'un produit de substitution — Une autre option pour valider le protocole consiste à utiliser des matières connues contenant l'analyte d'intérêt. Ces matières peuvent être des matériaux de référence certifiés, des matières enrichies ou des matières réanalysées. Si on utilise des matériaux de référence certifiés ou des matières enrichies, il est crucial d'utiliser la même procédure d'échantillonnage pour ces matières. Les matières de substitution qui se comportent comme l'analyte d'intérêt (p. ex., composés radiomarqués, isotopes) permettent de remplacer l'analyte d'intérêt pour faciliter la mesure.

Traceurs — Une troisième option consiste à utiliser des traceurs qui ne sont pas liés à l'analyte d'intérêt (p. ex., du sable, ou encore un traceur Microtracers^{MC}, une marque de commerce de Micro-Tracers Inc., San Francisco, CA), mais qui peut néanmoins fournir des renseignements utiles. Cette option est toutefois limitée, car l'analyte d'intérêt peut ou non se comporter comme le traceur. Il faut faire preuve de prudence lorsque l'on extrapole les résultats obtenus avec les traceurs aux échantillons réels.

Les matières utilisées pour la validation doivent être soigneusement choisies pour correspondre le plus près possible aux matériaux qu'on envisage d'analyser. Les matériaux de référence certifiés pour l'échantillonnage ne sont pas facilement disponibles sur le marché. Cependant, on peut créer des matières enrichies en laboratoire. Les substituts, les traceurs ou les matières enrichies ont la propriété unique de pouvoir être incorporés en un ou plusieurs points du processus. On utilise des répliquats pour déterminer l'erreur aléatoire à partir du point d'incorporation et en aval (voir la figure 17). L'incorporation de répliquats dans plusieurs processus de sélection permet d'isoler l'erreur associée à un processus de sélection particulier. L'identification et la quantification de toutes les erreurs systématiques exigent beaucoup de ressources ou sont même impossibles. Par conséquent, lors de l'élaboration des protocoles, on devra mettre l'accent sur l'élimination des erreurs systématiques à la source.

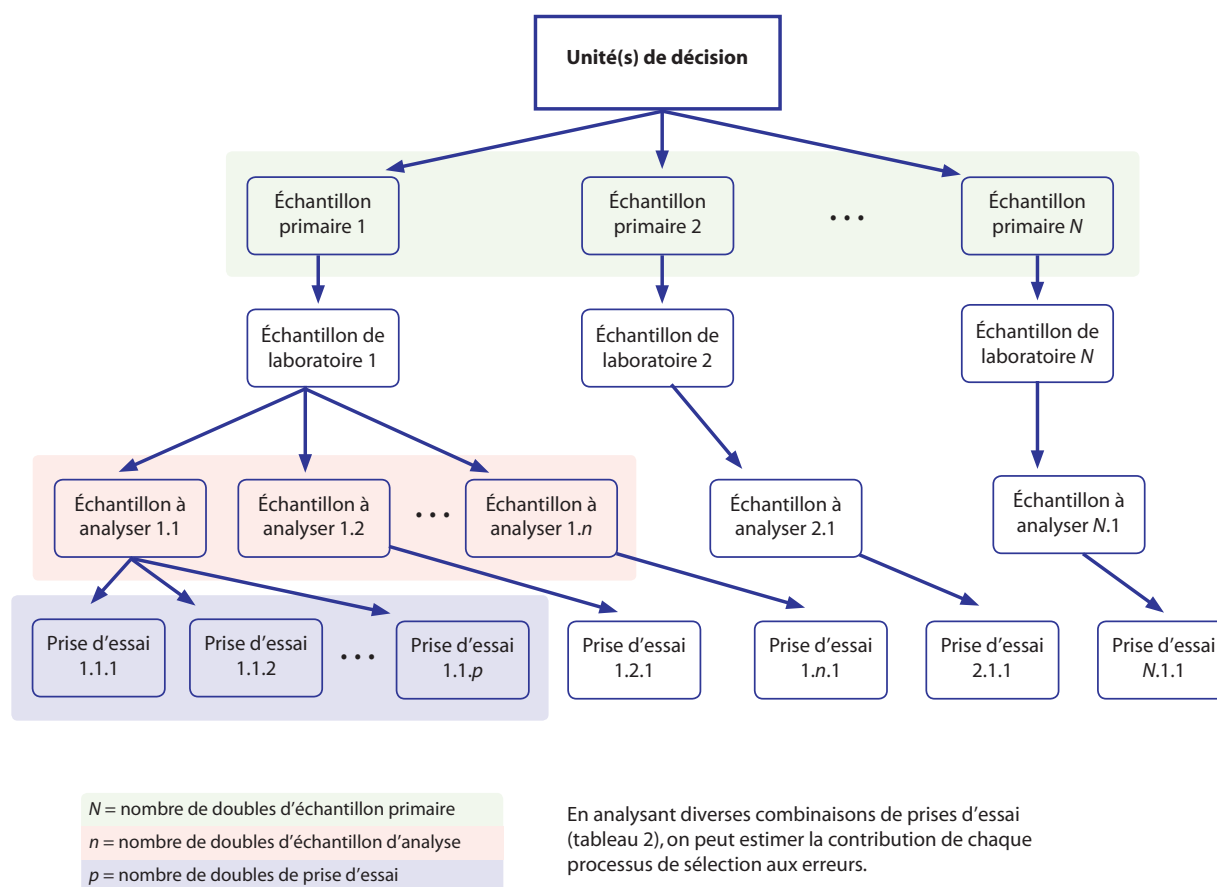


Figure 17. Estimation de la contribution aux erreurs des processus de sélection.

Tableau 2. Équations pour estimer la contribution aux erreurs des processus de sélection

Estimation de l'erreur	Calcul de l'écart-type relatif (ETR) ¹	Calcul de l'erreur ²
Estimation de l'EEG globale (ETE + EAT)	$ETR \text{ de } 1.1.1, 2.1.1, \dots, N.1.1 = ETR_{ep}$	$EEG = ETR_{ep}$
Estimation de l'ETE globale	$ETR \text{ de } 1.1.1, 2.1.1, \dots, N.1.1 = ETR_{ep}$	$ETE = \sqrt{ETR_{ep}^2 - EAT^2}$
Contribution à l'erreur de la sélection des échantillons primaires (ep)	$ETR \text{ de } 1.1.1, 2.1.1, \dots, N.1.1 = ETR_{ep}$	$E_N = \sqrt{ETR_{ep}^2 - ETR_{ea}^2}$
Contribution à l'erreur de la sélection des échantillons d'analyse (ea)	$ETR \text{ de } 1.1.1, 1.2.1, \dots, 1.n.1 = ETR_{ea}$	$E_n = \sqrt{ETR_{ea}^2 - ETR_{pe}^2}$
Contribution à l'erreur de la sélection de la prise d'essai (pe)	$ETR \text{ de } 1.1.1, 1.1.2, \dots, 1.1.p = ETR_{pe}$	$E_p = \sqrt{ETR_{pe}^2 - EAT^2}$

¹L'ETR est exprimé sous forme de fraction décimale dans tous les calculs d'erreur.

²Pour exprimer l'erreur calculée en pourcentage de l'ETR (% ETR), on multiplie l'EEG calculée, l'ETE, E_N , E_n et E_p par 100.

Remarque : On peut déterminer l'EAT en reproduisant l'essai sur une seule prise d'essai. Cela est possible lorsque la prise d'essai est solubilisée et que toute la solution d'essai n'est pas consommée dans un même essai.

Voici un exemple d'estimation de l'erreur à partir de la sélection d'un échantillon d'analyse à l'aide de la figure 17 et du tableau 2 : soit un laboratoire souhaitant estimer la contribution de l'erreur aléatoire associée à la sélection de l'échantillon d'analyse afin de déterminer la présence d'arsenic dans du riz.

- ▶ En respectant les principes de la TdE, on prépare plusieurs échantillons d'analyse (1.1, 1.2,..., 1.n).
- ▶ En respectant les principes de la TdE, on choisit des répliquats de prises d'essai dans un seul échantillon d'analyse (1.1.1, 1.1.2,..., 1.1.p) et on les analyse pour l'arsenic. L'écart-type relatif (ETR) des résultats de ces prises d'essai est de 7 %.
- ▶ En respectant les principes de la TdE, on choisit chaque prise d'essai dans chacun des échantillons d'analyse (1.1.1, 1.2.1,..., 1.n.1) et on les analyse pour l'arsenic. L'ETR des résultats de ces prises d'essai est de 14 %.

En utilisant l'équation 3 (page 54), la contribution à l'erreur aléatoire associée à la sélection de l'échantillon d'analyse peut être calculée comme suit :

$$ETR_n, \% = \sqrt{0,14^2 - 0,07^2} \times 100 = 12 \%$$

Vérification du protocole d'échantillonnage du laboratoire

Une fois validé, un protocole d'échantillonnage peut être périodiquement vérifié au moyen d'une série d'essais de rendement. On peut concevoir ces essais de rendement afin de vérifier un processus sans sélection ou avec sélection, y compris le transfert, la distribution granulométrique finale, la contamination et les procédures de nettoyage. Bien qu'il soit facile de trouver des essais d'aptitude pour le rendement des analyses, au moment de la rédaction du présent document, il n'existe pas encore de tests équivalents pour les processus d'échantillonnage.

On peut recourir aux essais de rendement pour évaluer de nouveaux appareils ou des changements apportés aux protocoles en comparant les résultats obtenus avec ceux préalablement obtenus avec les procédures ou les appareils antérieurs. On peut également utiliser les essais de rendement pour déterminer si un nouvel analyste possède la formation appropriée pour effectuer un travail d'échantillonnage de laboratoire.

La fréquence des essais de rendement doit être adéquate pour suivre les changements dans le personnel, l'équipement ou les protocoles. Avec l'accumulation de résultats au fil du temps, il est possible d'établir des attentes raisonnables en matière de rendement du personnel, de l'équipement et des protocoles. On doit employer lors des essais de rendement, le matériel de production normalement utilisé (autrement dit, pas nécessairement le tamis le plus récent

ou le meilleur broyeur). Les conditions ambiantes doivent également être prises en compte et correspondre à l'environnement de travail. L'objectif est de s'assurer du bon rendement de tout le matériel et que les techniques d'analyse sont exécutées conformément aux critères de performance établis.

La norme ISO 6498 présente des exemples d'essais de rendement (ISO 2012). Les essais doivent être modifiés pour bien tenir compte des matières échantillonnées et analysées. Réaliser un essai sur un ensemble bien choisi de matériaux de validation qui correspondent au pire scénario permettra d'accroître la confiance que le traitement des échantillons communs produit une erreur qui n'est pas supérieure à celle déterminée par les essais de rendement.

Contrôle de la qualité

Le contrôle de la qualité (CQ) consiste en une série de vérifications visant à contrôler et mesurer l'erreur pendant les divers processus courants sans sélection ou avec sélection. On procède au CQ pour les erreurs aléatoires et certaines erreurs systématiques. Dans le cas des erreurs systématiques pour lesquelles on n'effectue pas de CQ (erreur de délimitation des prélèvements, erreur d'extraction des prélèvements et erreur de pesée des prélèvements), on doit bien s'assurer que ces erreurs n'ont pas été introduites par le processus d'échantillonnage de laboratoire.

Erreur aléatoire

Les réplicats utilisés pour le contrôle de la qualité servent à faire le suivi des erreurs aléatoires. L'utilisation d'un grand nombre de réplicats améliore l'estimation des erreurs. L'erreur peut être surveillée à tout moment dans le processus de sélection afin d'obtenir une estimation de l'erreur aléatoire à partir de ce point. En répliquant plusieurs processus de sélection, il est possible d'isoler par soustraction, l'erreur causée par un processus individuel (voir la figure 17). La contribution à l'erreur d'un processus de sélection est égale à l'erreur aléatoire au début de processus moins l'erreur aléatoire au début du processus suivant. Pour effectuer cette soustraction, l'erreur doit être exprimée en fraction décimale de 1 (p. ex., 15 % de l'ETR = 0,15) :

$$ETR_n, \% = \sqrt{E_n^2 - E_{n+1}^2} \times 100 \quad [3]$$

Où E_n est l'erreur, en fraction décimale, causée par le processus n .

La procédure de réplification lors de tout processus de sélection consiste à recueillir chaque réplicat en utilisant le même outil et en sélectionnant le même nombre de prélèvements, mais à différents endroits choisis de façon aléatoire.

Erreur systématique

Contrairement à l'erreur systématique associée aux procédures analytiques, l'erreur systématique résultant de l'échantillonnage en laboratoire est généralement impossible à mesurer dans la production courante sans recourir à des techniques élaborées et coûteuses. Nous présentons ici certaines idées ; cependant, le lecteur est invité à mettre au point ses propres techniques adaptées à ses besoins.

Erreur due aux matières étrangères : Les erreurs dues aux matières étrangères se produisent lorsque ces matières ne sont pas entièrement retirées ou lorsqu'une partie de l'unité de décision est extraite en même temps que des matières étrangères. La mesure qualitative de cette erreur peut consister à comparer, visuellement ou par pesée, les matières étrangères séparées par plusieurs analystes. Il est impossible de quantifier cette erreur, mais si le processus d'extraction est incorrect ou inconsistant, on constatera une erreur.

Erreur due à l'introduction d'une contamination : On peut évaluer cette erreur causée par l'introduction d'une contamination par l'équipement ou l'environnement en traitant une matière qui ne contient pas d'analyte et que l'on considère être comme un blanc de CQ. Les écouvillons et les frottis d'équipement peuvent être traités comme des blancs aux fins du CQ.

Erreur de récupération de masse : On peut déterminer cette erreur de récupération de masse par inspection visuelle de l'équipement pour s'assurer que toute la matière est extraite, ou par pesée de la matière avant et après le traitement. Bien que la perte réelle de masse puisse être déterminée, on ne peut quantifier l'erreur due à cette perte de matière.

Erreur d'intégrité de l'analyte : L'erreur d'intégrité de l'analyte ne peut être quantifiée. Cependant, certaines techniques permettent de détecter ce type d'erreur. La technique la plus simple consiste à mesurer les fractions à plusieurs moments dans le temps et à observer les tendances. D'autres techniques, telles que l'utilisation de composés radiomarqués, l'utilisation de matières enrichies ou de matières réanalysées, ou par comparaison avec un protocole précédemment validé, permettent de surveiller l'erreur d'intégrité de l'analyte.

Des chercheurs dans le domaine des pesticides ont publié plusieurs techniques d'estimation de l'erreur due à la validation, à la vérification ou au travail courant, y compris l'utilisation de matières enrichies et de composés radiomarqués.¹

¹ Maestroni et coll. (2000) ; Fussell et coll. (2002, 2007a, 2007b).

PROCESSUS D'ÉCHANTILLONNAGE EN LABORATOIRE

Dans cette section, nous décrivons comment, en intégrant les processus sans sélection et les processus avec sélection, nous pouvons sélectionner une prise d'essai à partir d'un échantillon de laboratoire. Il existe des centaines de scénarios possibles pour obtenir une prise d'essai à partir d'un échantillon de laboratoire, et différentes voies peuvent être équivalentes. Ces scénarios vont du processus simple consistant à utiliser tout l'échantillon de laboratoire comme prise d'essai (l'échantillon est donc utilisé entièrement) aux scénarios plus complexes dans lesquels on emploie plusieurs processus sans sélection et avec sélection (voir la figure 18). Le nombre de processus dépend des CQE et de l'équipement dont dispose le laboratoire. Par exemple, un laboratoire peut ne pas posséder d'équipement pour fragmenter finement et efficacement une grande quantité de matière, et peut opter pour une fragmentation grossière, suivie d'un processus de sélection et d'une deuxième fragmentation donnant la taille de particules voulue. La taille finale des particules est la même, mais le nombre de processus est différent. Un processus sans sélection peut comporter plusieurs étapes, par exemple l'élimination des matières étrangères, le conditionnement et la fragmentation. Dans certains cas, plusieurs processus de sélection peuvent avoir lieu sans même devoir utiliser un processus sans sélection, p. ex., en obtenant une fraction au moyen d'un diviseur rotatif puis en sélectionnant une prise d'essai à partir de l'une des fractions obtenues. Plus il y a de processus sans sélection et avec sélection, plus grand est le risque d'introduire des erreurs. Par conséquent, mieux vaut minimiser le nombre de processus. Une approche efficace consiste à fragmenter tout l'échantillon de laboratoire, puis à sélectionner les prises d'essai à partir des matières fragmentées (on a alors un processus sans sélection et un processus avec sélection).

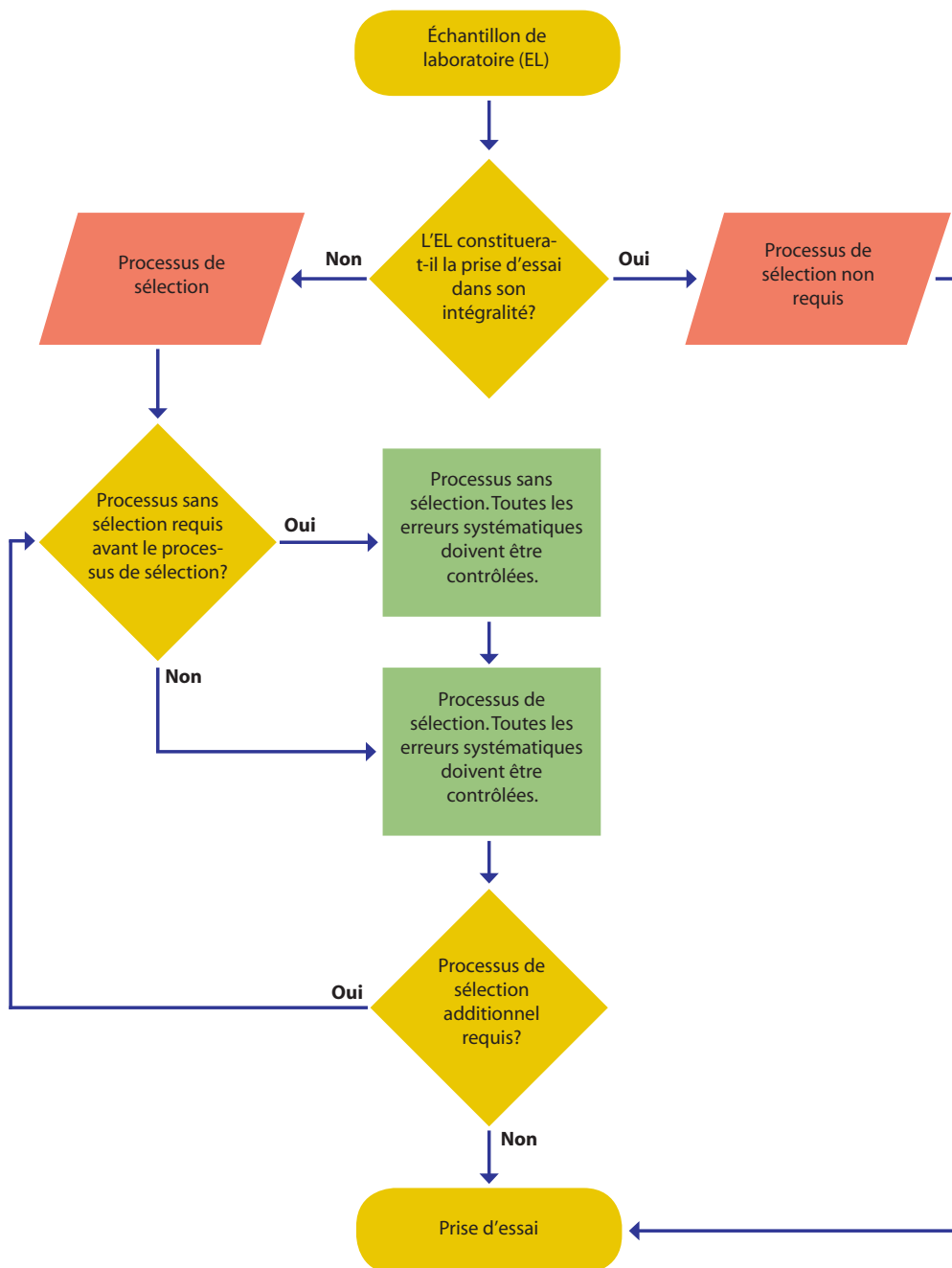


Figure 18. Organigramme illustrant le déroulement des opérations d'échantillonnage de laboratoire. Plusieurs processus sans sélection et avec sélection sont effectués au besoin pour assurer le contrôle de la qualité de l'échantillon.

Considérations particulières pour la sélection des prises d'essai

Le choix d'une prise d'essai est le processus de sélection final. Ce processus est particulièrement crucial en raison de la petitesse de la masse sélectionnée, et l'on doit bien s'assurer qu'elle est représentative. Les laboratoires portent habituellement peu attention à l'introduction possible d'erreurs lors de la sélection des prises d'essai. Il est recommandé de suivre les étapes suivantes :

- ▶ Sélectionner un nombre approprié de prélèvements proportionnels ou égaux au hasard. Ne jamais effectuer un seul prélèvement à moins que la matière ne soit un liquide monophasique.
- ▶ Ne pas tenter d'obtenir un poids exact, tel que 1,00 g. On doit plutôt viser une plage, comme $1,0 \pm 0,2$ g, pour minimiser la sélection non équiprobable des particules.
- ▶ Éviter l'EPP lors des prélèvements (voir la figure 6). On introduit souvent une EPP lorsque l'on sélectionne des prélèvements inégaux pour obtenir un poids exact (p. ex., en prélevant une grosse quantité de matière puis en faisant tomber quelques particules de la spatule).
- ▶ Assurez-vous d'utiliser le bon outil pour éviter le biais dans la taille des particules (voir les figures 5 et 10).
- ▶ Ne réduisez pas la masse de la prise d'essai sans valider l'impact sur la variance de l'EFE.

ÉVALUATION DES DONNÉES ET INFÉRENCE

Évaluation des données

L'évaluation des données consiste à estimer leur qualité pour établir si elles satisfont aux exigences des CQE. Cette évaluation consiste à examiner la documentation, évaluer les données de contrôle de la qualité, estimer l'EEG et évaluer les données d'analyse pour déterminer si elles respectent les limites de spécifications ou de détection.

La documentation doit :

- ▶ montrer que le ou les protocoles corrects ont été suivis et indiquer toute exception ou modification ;
- ▶ démontrer que l'intégrité de la preuve a été maintenue ;
- ▶ démontrer que les erreurs systématiques (EME, ERM, EDI, EEI, EIC, EIA et EPP) ont été suffisamment réduites de sorte que leur contribution est négligeable.

Évaluation du contrôle de la qualité et EEG

- ▷ Le contrôle de la qualité à l'aide des blancs devrait démontrer l'absence de contamination (EIC) sous un niveau critique.
- ▷ L'EEG devrait être inférieure à 35 % de l'ETR et répondre aux exigences des CQE. Lorsque l'ETR dépasse 35 %, la plage des résultats qui se trouve en deçà de 3 écarts-types comprend non seulement l'erreur zéro, mais est supérieure à une erreur de 100 % ($3 \times 35 \% = 105 \%$), et il devient alors impossible de distinguer les résultats de l'analyse de la valeur zéro. De plus, avec un ETR de 35 %, les données n'obéissent pas à une distribution normale, ce qui donne lieu à une sous estimation de la concentration véritable et les données ne sont pas défendables.
- ▷ En tenant compte de l'EEG et de la limite de spécification, on doit déterminer dans quelle mesure on peut avoir confiance dans le caractère défendable d'une décision. En d'autres mots, on doit établir que le résultat $\pm$ l'EEG n'inclue pas la limite de spécification. Pour une discussion plus approfondie de ce sujet, voir le document *GOODSamples* (AAFCO, 2015).

Chaque organisation doit établir des protocoles pour évaluer les erreurs et prendre des décisions défendables, y compris les mesures si une erreur est excessive. Lorsque l'erreur est excessive, le résultat de l'essai ne peut être utilisé pour prendre des décisions défendables. Répéter les essais jusqu'à l'obtention d'un résultat souhaitable (p. ex., acceptable, conforme à la réglementation) n'est pas scientifiquement valide. Avant l'échantillonnage, on devrait toujours penser aux sources d'erreur et aux techniques visant à les réduire (p. ex., utiliser une masse

plus grande, faire plus de prélèvements, choisir et utiliser les outils et appareils appropriés). En raison de la nature de la propagation des erreurs, les erreurs relativement faibles par rapport aux autres erreurs auront peu d'effet sur l'EEG, et donc, la réduction de l'EEG sera plus importante si on atténue les plus grosses erreurs.

Inférence

L'inférence consiste à estimer ou déduire une concentration ou une caractéristique d'une unité de décision, en se basant sur les résultats des essais d'un ou plusieurs échantillons prélevés dans cette unité de décision. Dans tout le système de mesure, on effectue plusieurs inférences. Chaque fois qu'on réalise un processus de sélection, on fait une inférence de la masse plus petite vers la masse plus grande d'où elle provient. Le laboratoire extrapole les résultats des essais aux échantillons de laboratoire. Cependant, l'inférence ultime consiste à reporter les résultats de l'essai à l'unité de décision, voire de l'unité de décision échantillonnée à l'unité de décision non échantillonnée (voir la figure 19). L'inférence est traitée à fond dans le document *GOODSamples* (AAFCO, 2015) et dans Ramsey (2015). Dans la pratique actuelle, les laboratoires prennent habituellement la responsabilité d'extrapoler les résultats à l'échantillon de laboratoire, mais puisque l'objectif véritable est d'extrapoler les résultats à l'unité de décision, le laboratoire doit prendre part à l'établissement des CQE pour les processus. Cela peut nécessiter un changement de paradigme dans l'ensemble de l'organisation.

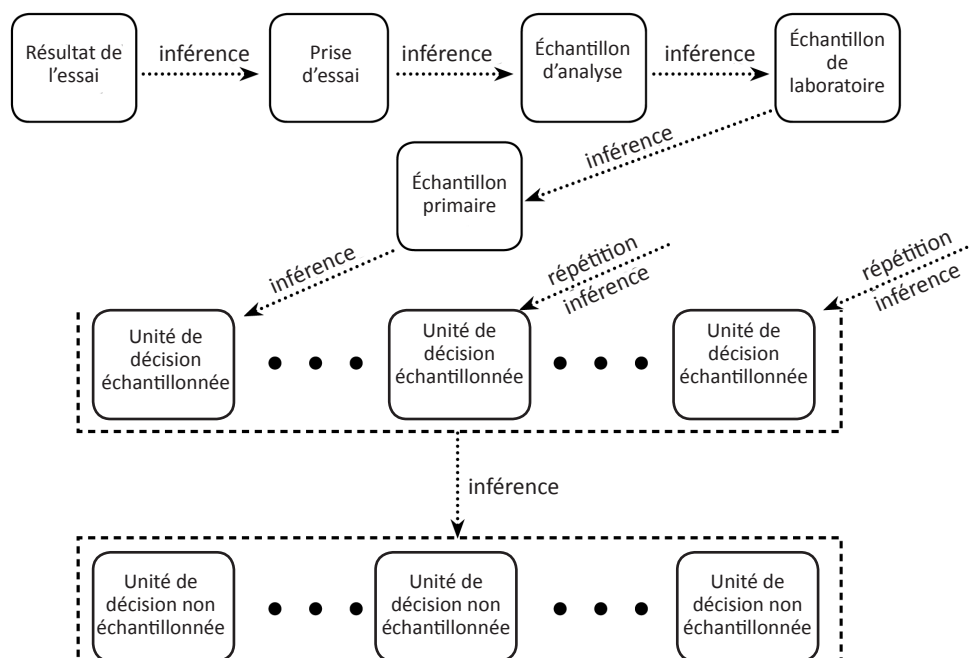


Figure 19. Exemples d'inférences probabilistes des résultats à une unité de décision et aux unités de décision non échantillonnées. Adapté de Ramsey (2015) avec la permission du J. AOAC Int.

FORMATION

Comme toute autre compétence de laboratoire, l'échantillonnage de laboratoire est une compétence qui doit être apprise. Un processus informel de transmission des connaissances est tout à fait insuffisant. En raison des sources importantes d'erreur dans l'échantillonnage de laboratoire, il est impératif que le programme de formation en laboratoire comprenne une formation et une vérification de la formation afin d'assurer la compétence en matière d'échantillonnage de laboratoire. Les domaines de formation peuvent comprendre ce qui suit, notamment :

- ▶ équipement approprié de protection individuelle et pratiques de sécurité appropriées
- ▶ critères de qualité des échantillons
- ▶ théorie de l'échantillonnage
- ▶ propriétés de la matière (HD, HC)
- ▶ causes et contrôle des erreurs systématiques (EME, ERM, EDI, EEI, EIC, EIA et EPP)
- ▶ causes et réduction de l'erreur aléatoire (EFE et ERS)
- ▶ choix, utilisation et entretien des outils et équipements de fragmentation
- ▶ choix, utilisation et entretien des outils et équipements de fractionnement
- ▶ choix, utilisation et entretien des outils et équipements de réduction de la masse
- ▶ maintien de l'intégrité de l'analyte (réduction de l'EIA)
- ▶ maintien de l'intégrité de la preuve
- ▶ assurance de la qualité et contrôle de la qualité
- ▶ évaluation des données.

ANNEXE A

Introduction

Les équations basées sur la théorie de l'échantillonnage (TdE) ont été développées pour établir un lien entre la variance de l'erreur fondamentale d'échantillonnage (EFE) et la masse de l'échantillon. La dérivation de ces équations a été abondamment décrite et discutée dans les articles et les références présentés. Or, ce sont des équations relativement complexes, on ne devrait les utiliser qu'après les avoir étudiées à fond pour comprendre les variables et les hypothèses sous-jacentes. Cependant, une fois comprises, ces équations peuvent être très utiles pour estimer la masse nécessaire pour réduire l'EFE et ainsi satisfaire aux critères de contrôle de la qualité (CQE).

On peut réduire l'erreur fondamentale d'échantillonnage en sélectionnant une masse suffisante. Il est nécessaire, au minimum, que la masse recueillie soit suffisante pour représenter toutes les tailles de particules. De plus, une masse suffisante doit être recueillie pour représenter l'analyte d'intérêt. Voici les exigences relatives à la masse (selon un continuum allant des petites masses aux grandes masses) nécessaire pour réduire l'EFE :

- (1) Les plus petites masses sont permises lorsque la concentration de l'analyte auquel on est intéressé est parfaitement corrélée avec la taille des particules. Le fait d'obtenir toutes les particules de la substance entraîne une bonne représentation de l'analyte d'intérêt. Cela est rare dans le cas des matières alimentaires.
- (2) Une masse plus grande est nécessaire lorsque la substance d'analyse n'est pas parfaitement corrélée avec la taille des particules. Il peut y avoir une certaine corrélation entre la taille des particules et l'analyte d'intérêt. Cependant, toutes les particules peuvent ne pas contenir l'analyte d'intérêt, ou une partie de l'analyte d'intérêt peut avoir été libérée. Cette situation se produit couramment avec l'échantillonnage des matières alimentaires.
- (3) Une masse encore plus grande est nécessaire lorsque l'analyte d'intérêt est libéré de la matière hôte et qu'elle existe sous forme d'un nombre relativement faible de particules d'analyte hautement concentré. Il s'agit d'une situation courante avec les échantillons de matières alimentaires.

Il est intéressant de noter qu'il est plus facile de déterminer la variance de l'EFE dans les cas (1) et (3). La difficulté avec le cas (2) est le calcul difficile du facteur de libération l .

Points s'appliquant à l'annexe A :

- ▷ Il faut étudier sérieusement la théorie de l'échantillonnage pour la comprendre et l'appliquer. On peut acquérir une compréhension fondamentale de la TdE en suivant des cours ou en étudiant les documents de référence indiqués.
- ▷ Les résultats obtenus pour la variance de l'EFE à l'aide des équations ci-dessous supposent que toutes les autres erreurs sont maîtrisées et réduites.
- ▷ Toutes les approches devraient être évaluées expérimentalement avec des données réelles pour vérifier les hypothèses.

Équations

L'équation de la variance de l'EFE pour représenter l'analyte d'intérêt est :

$$s_{EFE}^2 = \left(\frac{1}{m_S} - \frac{1}{m_L} \right) \frac{c f l g d^3}{m_S} \quad [A1]$$

où

- c est le facteur minéralogique (exprimé en g/cm³)
- f est le facteur de forme de la particule (sans dimension) décrivant l'écart par rapport à la forme idéale d'un cube (pour un cube, $f = 1$, pour les sphères, $f \approx 0,5$, pour les particules aplaties, $f < 0,5$, pour les particules allongées, $f > 1$)
- g est le facteur granulométrique (sans dimension) décrivant la plage de tailles des particules dans la matière à échantillonner : pour un grand éventail de taille, $g \approx 0,25$; pour les particules d'une taille parfaitement uniforme, $g = 1$; pour des matières calibrées entre deux dimensions de maille consécutives, $g \approx 0,55$; pour les matières naturellement calibrées (p. ex., haricots, blé), $g \approx 0,75$
- l est le facteur de libération (sans dimension), $0 \leq l \leq 1$, décrivant le degré de libération de l'analyte d'intérêt depuis la matière hôte (pour les analytes entièrement libérés, $l = 1$)
- d est le plus grand diamètre des particules (exprimé en cm), défini comme étant le pas d'un tamis à mailles carré qui retient 5 % de la masse de la matière
- m_S est la masse (exprimée en g) de la prise d'essai sélectionnée (masse de l'échantillon)
- m_L est la masse totale (exprimée en g) de laquelle on a sélectionné l'échantillon m_S
- s est l'écart-type (relatif).

On peut simplifier l'équation A1 lorsque l'analyte d'intérêt est libéré ($l = 1$) et que la masse de la prise sélectionnée représente moins de 10 % de la masse totale :

$$s_{EFE}^2 = \frac{c f g d^3}{m_S} \quad [A2]$$

Pour un état donné de fragmentation, d^3 ne change pas et le regroupement de toutes les constantes $c f g d^3$ est appelé «facteur constant» d'hétérogénéité de la composition (IH_L). Le facteur IH_L permet de lier facilement la masse et l'erreur, car tous les autres paramètres sont représentés par cette constante. Lorsque la masse de la prise d'essai sélectionnée est inférieure à 10 % de la masse totale, la constante IH_L est donnée par :

$$IH_L = c f l g d^3 \quad [A3]$$

Lorsque la masse de la matière libérée est inférieure à 10 % de la masse totale, le facteur minéralogique, c , de la matière d'intérêt libérée peut être estimé comme suit :

$$c \approx \frac{\lambda_m}{a_L} \quad [A4]$$

où

a_L est la proportion de matière libérée par rapport à la masse entière

λ est la masse volumique de la matière libérée (en g/cm³).

Par conséquent, en remplaçant c , on obtient :

$$IH_L = \frac{\lambda_m}{a_L} f g d^3 \quad [A5]$$

Lorsque la masse sélectionnée (a_L) est inférieure à 10 % de la masse entière, on peut facilement obtenir la masse de l'échantillon permettant de contrôler la variance de l'EFE à l'aide des relations suivantes :

$$m_S = \frac{IH_L}{s_{EFE}^2} \quad s_{EFE}^2 = \frac{IH_L}{m_S} \quad [A6]$$

L'équation pour la variance de l'EFE pour la représentativité de la taille des particules est la suivante :

$$s_{EFE}^2 = \left[\frac{1}{m_S} - \frac{1}{m_L} \right] f \cdot \lambda \left[\left(\frac{1}{a_{Lc}} - 2 \right) d_{FLc}^3 + \sum_x d_{FLx}^3 \cdot a_{Lx} \right] \quad [A7]$$

où

f, d, m_S, m_L et s sont les variables décrites plus haut

d_{FLc} est la taille moyenne des particules de la fraction d'intérêt

d_{FLx} est la moyenne de chacune des autres fractions de taille de particules sauf d_{FLc}

λ est la masse volumique de la matière (exprimée en g/cm³)

a_{Lc} est la proportion de d_{FLc} par rapport à la masse entière

a_{Lx} est la proportion de d_{FLx} par rapport à la masse entière.

Lorsque la masse de la prise d'essai sélectionnée est inférieure à 10 % de la masse totale, on peut simplifier l'équation A7 comme suit :

$$s_{EFE}^2 = \frac{f\lambda}{m_S} \left[\left(\frac{1}{a_{Lc}} - 2 \right) d_{FLc}^3 + g d^3 \right] \quad [A8]$$

On peut utiliser l'équation A8 pour représenter toute classe de taille. Dans l'exemple qui suit, la plus grande classe de taille (les plus grosses particules) correspond à la classe de taille qui nous intéresse. Par conséquent, $a_{Lc} = 0,05$. Si a_{Lc} est petit (<0,25) et si d_{FLc} ne diffère pas beaucoup de d , on peut simplifier davantage l'équation A8 comme suit :

$$s_{EFE}^2 = \frac{f\lambda}{m_S} \left(\frac{1}{a_{Lc}} - 2 \right) d^3 \quad [A9]$$

Exemples de calcul de l'erreur d'échantillonnage fondamentale

Dans les exemples suivants, l'analyte d'intérêt est libéré. Dans un constituant libéré, l'analyte d'intérêt est libéré (ou séparé) de la matière hôte. Lorsqu'on échantillonne une matière contenant un analyte libéré, il faut tenir compte de deux erreurs fondamentales d'échantillonnage : (1) celle qui représente l'analyte d'intérêt libéré ; et (2) l'EFE qui représente la taille des particules de la matière hôte. La masse minimale permettant de contrôler la variance de l'EFE dépendra de la valeur maximale de (1) la masse requise pour représenter l'analyte d'intérêt libéré, ou (2) la masse requise pour représenter la taille des particules de la matière hôte.

Il faut faire preuve de prudence lorsque l'on utilise les équations si on ne comprend pas les hypothèses et les limites. Dans les exemples suivants, on suppose, pour tout processus de sélection (réduction de masse), que la masse sélectionnée est faible par rapport à la masse totale. Seuls deux processus de réduction de masse sont pris en compte dans ces exemples : sélection de l'échantillon primaire, suivie de la sélection de la prise d'essai.

Exemple 1

Un aliment pour animaux d'une masse volumique de $0,75 \text{ g/cm}^3$ contient une vitamine pure ajoutée à raison de $0,03 \%$. La masse volumique de la vitamine est de $0,95 \text{ g/cm}^3$. Les particules de vitamine sont arrondies et calibrées entre deux dimensions de maille consécutives. La taille maximale des particules de l'aliment et de la vitamine est de $1,5 \text{ mm}$.

Les caractéristiques de la vitamine sont :

- masse volumique : $0,95 \text{ g/cm}^3$
- particules arrondies
- facteur granulométrique : $0,55$
- diamètre maximal : $1,5 \text{ mm}$
- concentration de la matière active dans la vitamine : 100%

Les caractéristiques de l'aliment pour animaux auquel la vitamine est ajoutée sont :

- masse volumique : $0,75 \text{ g/cm}^3$
- particules arrondies
- diamètre maximal : $1,5 \text{ mm}$
- concentration de la vitamine dans le produit alimentaire : $0,03 \%$

Si on choisit 250 g d'un contenant de 20 kg comme échantillon primaire et qu'on le broie ensuite pour obtenir une taille de $0,75 \text{ mm}$ avant la sélection d'une prise d'essai de $1,0 \text{ g}$, quelle est la variance totale de l'EFE ?

Deux calculs sont nécessaires pour estimer la variance de l'EFE : (1) estimation de l'EFE basée sur la vitamine libérée ; et (2) estimation de l'EFE basée sur la taille maximale des particules.

Estimation de l'EFE basée sur la vitamine libérée :

On utilise le facteur granulométrique, la masse volumique et la taille des particules pour la vitamine libérée. Selon l'équation A4 :

$$c \approx \frac{\lambda_m}{a_L} \approx \frac{0,95}{0,0003} \approx 3167$$

La variance de l'EFE (avec l'équation A2) pour la sélection d'un échantillon primaire est :

$$s_{EFE}^2 = \frac{c f g d^3}{m_S} = \frac{3167 \times 0,5 \times 0,55 \times 0,15^3}{250} = 0,012$$

La variance de l'EFE pour la sélection d'une prise d'essai (remarque : lorsqu'une matière calibrée est fragmentée, le facteur granulométrique devient 0,25) est :

$$s_{EFE}^2 = \frac{c f g d^3}{m_S} = \frac{3167 \times 0,5 \times 0,25 \times 0,075^3}{1} = 0,167$$

$$s_{EFE \text{ total}} = \sqrt{0,012 + 0,167} = 42 \%$$

Estimation de l'EFE basée sur la taille maximale des particules :

Déterminez la variance de l'EFE pour l'échantillon primaire à l'aide de l'équation A9 :

$$s_{EFE}^2 = \frac{f \lambda}{m_S} \left(\frac{1}{a_{Lc}} - 2 \right) d^3 = \frac{0,5 \times 0,75}{250} \left(\frac{1}{0,05} - 2 \right) 0,15^3 = 0,00009$$

Comme l'EFE visant à représenter la taille des particules (0,00009) est beaucoup plus faible que l'EFE qui représente la vitamine libérée (0,012), la masse permettant de représenter la vitamine libérée sera la masse minimale. L'erreur totale de 42 % est inacceptable et la source d'erreur la plus importante est la sélection de la prise d'essai. On peut alors étudier diverses options afin de réduire l'EFE lors de la sélection de la prise d'essai.

Options permettant de réduire la variance de l'EFE en laboratoire :

Diverses combinaisons de fragmentation et de masse de prise d'essai peuvent être évaluées pour déterminer la meilleure approche afin de réduire la variance de l'EFE en laboratoire. Voici deux possibilités :

(a) Tout l'échantillon de laboratoire de 250 g est fragmenté à 0,1 mm avant le choix d'une prise d'essai de 1,0 g. On calcule l'EFE à l'aide de l'équation A2 :

$$s_{EFE}^2 = \frac{clfgd^3}{m_s} = \frac{3167 \times 1 \times 0,5 \times 0,25 \times 0,01^3}{1} = 0,0004$$

$$s_{EFE} = \sqrt{0,012 + 0,0004} = 11 \%$$

Lorsque l'EFE pour la sélection de la prise d'essai est réduite, le prélèvement d'un échantillon primaire plus grand serait la méthode la plus efficace pour réduire davantage l'EFE totale.

(b) Tout l'échantillon de laboratoire de 250 g est fragmenté à 0,75 mm (en raison des contraintes logistiques qu'imposerait une fragmentation plus fine), et la prise d'essai est augmentée à 10 g. En utilisant l'équation A2, on calcule l'EFE :

$$s_{EFE}^2 = \frac{clfgd^3}{m_s} = \frac{3167 \times 1 \times 0,5 \times 0,25 \times 0,075^3}{10} = 0,017$$

$$s_{EFE} = \sqrt{0,012 + 0,017} = 17 \%$$

Remarque : Si l'échantillon de laboratoire n'est pas fragmenté avant la sélection d'une prise d'essai de 1,0 g, l'EFE est extrêmement élevée. En utilisant l'équation A2, on trouve l'EFE :

$$s_{EFE}^2 = \frac{clfgd^3}{m_s} = \frac{3167 \times 1 \times 0,5 \times 0,55 \times 0,15^3}{1} = 2,94$$

$$s_{EFE} = \sqrt{0,012 + 2,94} = 172 \%$$

Si l'échantillon de laboratoire n'est pas fragmenté, alors on peut utiliser l'échantillon de laboratoire en entier comme prise d'essai. Dans ce cas, la contribution à la variance de l'EFE attribuable à l'échantillonnage du laboratoire serait de zéro, car il n'y a eu aucun processus de sélection. L'EFE totale serait tout simplement la contribution de l'échantillon primaire ($s_{EFE} = 11,0 \%$) à l'EFE.

Exemple 2

Nous évaluons divers scénarios de sélection d'une prise d'essai dans un granola aux fins d'analyse d'une matière active incorporée dans cet aliment par l'intermédiaire d'un supplément libéré.

Voici les caractéristiques du supplément :

- masse volumique : 1,3 g/cm³
- particules arrondies
- diamètre maximal : 0,8 mm
- facteur granulométrique : 0,25
- concentration de la matière active dans le supplément : 10 % (pureté de 10 %).

Les caractéristiques du granola auquel le supplément est ajouté sont les suivantes :

- masse volumique : 0,9 g/cm³
- particules arrondies
- diamètre maximal : 0,9 cm
- concentration de la matière active dans le granola : 20 ppm

Dans cet exemple, nous employons une approche différente (équation A5) pour illustrer l'estimation de la masse de l'échantillon. Puisque le supplément d'intérêt à analyser n'est pas pur, un facteur de pureté (a_L /pureté) est utilisé pour calculer le facteur minéralogique c .

$$IH_L = fgd^3 \left(\frac{\lambda}{a_L} \right) = 0,5 \times 0,25 \times 0,08^3 \left(\frac{1,3}{0,000020/0,1} \right) = 0,42 \text{ g}$$

La masse de l'échantillon requise pour réduire l'EFE à 10 % afin de représenter l'analyte d'intérêt dans le granola peut être calculée à l'aide de l'équation A6 :

$$m_S = \frac{IH_L}{s_{EFE}^2} = \frac{0,42}{0,1^2} = 42 \text{ g}$$

La masse de l'échantillon requise pour réduire l'EFE à 10 % pour représenter la taille des particules du granola peut être calculée à l'aide de l'équation A9 :

$$m_S = \frac{f\lambda}{s_{EFE}^2} \left(\frac{1}{a_{Lc}} - 2 \right) d^3 = \frac{0,5 \times 0,9}{0,1^2} \left(\frac{1}{0,05} - 2 \right) 0,9^3 = 590 \text{ g}$$

Dans le présent exemple, il faut une masse plus grande pour représenter la taille des particules de granola (590 g) que pour représenter la concentration du supplément libéré (42 g) dans le granola. Si on désire réduire la masse de la prise d'essai sous 590 g, on devra fragmenter le granola. Si tout le granola est fragmenté à 1 mm avant la sélection de la prise d'essai, quelle est la masse requise pour réduire l'EFE à 10 % (à l'aide de l'équation A9) ?

$$m_S = \frac{f\lambda}{s_{EFE}^2} \left(\frac{1}{a_{Lc}} - 2 \right) d^3 = \frac{0,5 \times 0,9}{0,1^2} \left(\frac{1}{0,05} - 2 \right) 0,1^3 = 0,81 \text{ g}$$

La masse requise pour réduire l'EFE pour l'analyte d'intérêt dans le supplément libéré ne change pas (c'est toujours 42 g), car la fragmentation n'a pas influé sur la taille des particules du supplément (c'est-à-dire que nous avons le même nombre de particules de supplément par masse unitaire). La masse requise pour représenter la taille des particules de granola diminue à 0,81 g, mais il faudra utiliser 42 g pour obtenir une EFE de 10 %. S'il n'est pas souhaitable d'avoir une masse de prise d'essai de 42 g et si la matière ne peut être fragmentée à un diamètre plus fin que 1 mm, une autre option possible pour réduire l'EFE serait d'acheter un supplément de remplacement présentant une taille maximale plus petite des particules.

Si on achète un supplément de remplacement dont les particules ont une taille maximale de 0,4 mm, quelle masse de prise d'essai doit-on utiliser pour réduire l'EFE à 10 % ?

Utilisons l'équation A5 pour calculer IH_L et l'équation A6 pour calculer la masse :

$$IH_L = fg d^3 \left(\frac{\lambda}{a_L} \right) = 0,5 \times 0,25 \times 0,04^3 \left(\frac{1,3}{0,000020/0,1} \right) = 0,052 \text{ g}$$

$$m_S = \frac{IH_L}{s_{EFE}^2} = \frac{0,052}{0,1^2} = 5,2 \text{ g}$$

En achetant ou en fabricant un supplément dont les plus grosses particules mesurent 0,4 mm, on peut réduire la masse de la prise d'essai de 42 g à 5 g.

Calculons maintenant l'EFE pour le protocole d'échantillonnage suivant du granola ayant les caractéristiques originales :

- Sélection d'un échantillon primaire de 1 lb (454 g), provenant d'un sac de 25 kg.
- Fragmentation de tout l'échantillon primaire de 1 lb à 1 mm.
- Sélection d'une prise d'essai de 30 g dans la matière fragmentée.

D'après les calculs précédents, nous savons que la masse requise pour représenter la taille des particules détermine la masse de l'échantillon requise pour l'échantillon primaire. La masse requise pour sélectionner une prise d'essai représentative est déterminée par le supplément libéré.

En utilisant l'équation A9, l'erreur associée à la taille des particules de granola dans la sélection de l'échantillon primaire est la suivante :

$$s_{EFE}^2 = \frac{f\lambda}{m_s} \left(\frac{1}{a_{Lc}} - 2 \right) d^3 = \frac{0,5 \times 0,9}{454} \times 18 \times 0,9^3 = 0,013$$

En utilisant l'équation A6, l'erreur associée à l'analyte d'intérêt dans la prise d'essai est :

$$s_{EFE}^2 = \frac{IH_L}{m_s} = \frac{0,42}{30} = 0,014$$

L'EFE associée aux deux étapes d'échantillonnage est la suivante :

$$EFE = \sqrt{0,013 + 0,014} = 16 \%$$

Si l'EFE de 16 % est trop élevée par rapport aux exigences des CQE, et puisque l'EFE associée à chaque étape d'échantillonnage est à peu près égale, il faudrait modifier les deux pour réduire de façon appréciable l'EFE. Pour réaliser cette réduction, on peut envisager l'une ou plusieurs des options suivantes :

- ▷ augmenter la masse de l'échantillon primaire
- ▷ fragmenter l'échantillon primaire pour obtenir des particules plus fine
- ▷ augmenter la masse de la prise d'essai.

Considérations finales et mise en garde concernant les exemples

Les exemples que nous présentons ici ne sont pas exhaustifs. Ils démontrent tout simplement la puissance de la TdE et de son utilité lors de la conception des protocoles d'échantillonnage. Nous n'avons pas fait référence aux CQE, au contrôle de la qualité, aux autres erreurs d'échantillonnage, etc., des éléments cruciaux de la rédaction d'un protocole d'échantillonnage. Pour réaliser des calculs basés sur la TdE, on doit acquérir une compréhension plus approfondie que ce que nous avons présenté ici, pour bien saisir les hypothèses et les applications appropriées. De plus, lors de la création d'un protocole d'échantillonnage, quel qu'il soit, on doit considérer les CQE, les propriétés de la matière, les erreurs de regroupement et de ségrégation et la rigueur de l'échantillon. Il va de soi que l'on ne peut pas utiliser les exemples ci-dessus comme modèles pour concevoir un protocole d'échantillonnage particulier.

RÉFÉRENCES

- AAFCO (Association of American Feed Control Officials). (2014). *AAFCO Quality Assurance Quality Control Guidelines for Feed Laboratories* (section 5.8). AAFCO, Champaign (Illinois).
- AAFCO (Association of American Feed Control Officials). (2015). *Guidance on Obtaining Defensible Samples: GOODSamples*. AAFCO, Champaign (Illinois). En ligne : <https://www.aafco.org/Publications/GOODSamples>.
- Allen T. et Kahn A.A. (1970). « Critical evaluation of powder sampling procedures ». *Chem. Eng.* vol. 238, p. 108–112.
- APHL (Association of Public Health Laboratories). (2017). *Best Practices for Submission of Actionable Food and Feed Testing Data Generated in State and Local Laboratories*. APHL, Silver Spring (Maryland). En ligne : <https://www.aphl.org/aboutAPHL/publications/Documents/FS-2017Jun-Best-Practices-Food-Feed-Data.pdf>.
- Capel P.D. et Larson S.J. (1996). *Evaluation of selected information on splitting devices for water samples*. Water-Resources Investigations Report 95-4141. USGS (US Geological Survey), Sacramento (Californie). En ligne : <https://pubs.usgs.gov/wri/1995/4141/re-port.pdf>.
- FDA (Food and Drug Administration). (2018). *Investigations Operations Manual*. FDA, Washington (DC). En ligne : <https://www.fda.gov/ICECI/Inspections/IOM/default.htm>.
- Fussell R.J., Addie K.J., Reynolds S.L. et Wilson MF (2002). « Assessment of the stability of pesticides during cryogenic sample processing. 1. Apples ». *J. Agric. Food Chem.* vol. 50, p. 441–448.
- Fussell R.J., Hetmanski M.T., Colyer A., Caldow M., Smith F. et Findlay D. (2007a). « Assessment of the stability of pesticides during the cryogenic processing of fruits and vegetables ». *Food Addit. Contam.* vol. 24, p. 1247–1256.
- Fussell R.J., Hetmanski M.T., MacArthur R., Findlay D., Smith F., Ambrus A. et Brodesser P.J. (2007b). « Measurement uncertainty associated with sample processing of oranges and tomatoes for pesticide residue analysis ». *J. Agric. Food Chem.* vol. 55, p. 1062–1070.
- ISO (Organisation internationale de normalisation). (2012). *Aliments des animaux — Lignes directrices pour la préparation des échantillons*. Norme ISO 6498:2012, Genève (Suisse).

-
- Maestroni B., Ghods A., El-Bidaoui M., Rathor N., Jarju O.P., Ton T. et Ambrus A. (2000). « Testing the efficiency and uncertainty of sample processing using ^{14}C -labelled chlorpyrifos: Part I and Part II ». Pages 49–72 dans *Principles and Practices of Method Validation*; Fajgelj A., Ambrus A., dir. Royal Society of Chemistry, Cambridge, (Royaume-Uni).
- Peterson L., Dahl C. K., et Esbensen K. H. (2004). « Representative mass reduction in sampling—A critical survey of techniques and hardware ». *Chemom. Intell. Lab. Syst.* vol. 74, p. 95–114.
- Pitard F. F. (1993). *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*. 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Ramsey C. A. (2015). « Considerations for inference to decision units ». *J. AOAC Int.* vol. 98, p. 288–294. En ligne : <https://doi.org/10.5740/jaoacint.14-292>.
- Ramsey C. A., et Wagner C. (2015). « Sample quality criteria ». *J. AOAC Int.* vol. 98, p. 265–268. En ligne : <https://doi.org/10.5740/jaoacint.14-247>.
- Thiex N., Novotny L., Ramsey C., Latimer G., Torma L., et Beine R. (2000). *AAFCO Guidelines for Preparing Laboratory Samples*. Association of American Feed Control Officials, Oxford, IN.
- USGS (US Geological Survey). (2017). Chapter A2, Selection of equipment for water sampling in National Field Manual. USGS (US Geological Survey), Reston, VA. En ligne : https://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter2/Chapter2_V3-1.pdf.

Crédits photos :

Page couverture : farm—iStock.com/Bestgreenscreen, kibble—iStock.com/candy_vandy, pelleted feed—iStock.com/domnicky, pizza—iStock.com/danilsnegmb, olive oil—iStock.com/ddukang, bacon—iStock.com/Bestfotostudio, dog food—iStock.com/touc, beef—iStock.com/robynmac, vitamins—iStock.com/Creativeye99, egg—iStock.com/robynmac, canned meat—iStock.com/beemore, carrot—iStock.com/pixitive, volumetric flask—iStock.com/studiocasper, orange juice—iStock.com/lleerogers, peanut butter—iStock.com/Saturated, beans—iStock.com/fcafotodigital, strawberry—iStock.com/photomaru, cheese—iStock.com/robynmac, fish—iStock.com/robynmac, lettuce—iStock.com/natalie-claude, milk—iStock.com/Jewelsy, bread—iStock.com/OLEKSANDR PEREPELYTSIA, tomato—iStock.com/anna1311, soil—iStock.com/aristotoo, fertilizer—iStock.com/tumdee.

Page couverture intérieure : puppy—iStock.com/cmannphoto.

Page 16 : blender—iStockphoto.com/Robert Daly.

Page 23 : maple syrup—istock.com/Saturated, ketchup—istock.com/Grafner, baby food—istock.com/margouillatphotos, grain—istock.com/vaakim.

GOOD **Test Portions**

**Document publié par FASS Inc.
1800 South Oak Street, Suite 100,
Champaign (Illinois) 61820
États-Unis
(217) 356-3182
<http://www.fass.org>**