



Cédric RIVIER (LNE) - Béatrice LALERE (LNE)

GUIDE METHODOLOGIQUE POUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES EN ANALYSE CHIMIQUE

Annexe au compte rendu de fin d'opération d'une recherche financée
par le Ministère de la Recherche - Projet METREAU

DATE : Janvier 2003

Décisions d'aide n° 01 V 0628

Nom de l'organisme bénéficiaire :

LABORATOIRE NATIONAL D'ESSAIS (LNE)
1, rue Gaston Boissier
75724 Paris cedex 15

Réf. LNE : C370 X18

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	3
1 Présentation des différentes approches pour l'estimation des incertitudes	4
1.1 Approche intra-laboratoire	4
1.2 Approche inter-laboratoires	4
2 Exemple	6
2.1 Conditions de l'essai.....	6
2.2 Approches intra-laboratoire	6
2.2.1 Approche « analytique ».....	6
2.2.2 Approche « MSP »	13
2.3 Approche inter-laboratoires	15
2.3.1 Cas n°1 : S_{Rx} connu	16
2.3.2 Cas n°2 : S_{Rx} inconnu, $S_{aptitude}$ connu.....	17
2.4 Comparaison des différentes approches	18
CONCLUSION	19
BIBLIOGRAPHIE	20
ANNEXE 1 : DEFINITIONS	21
ANNEXE 2 : APPROCHE INTRA-LABORATOIRE - PRESENTATION DES ETAPES	26
ANNEXE 3 : OUTILS MATHEMATIQUES	30
ANNEXE 4 : TESTS DE JUSTESSE	33
ANNEXE 5 : INCERTITUDE SUR UNE DILUTION	36
ANNEXE 6 : EXEMPLES D'ESTIMATIONS D'INCERTITUDE SELON L'APPROCHE INTER-LABORATOIRES « S_{Rx} CONNU »	39

Introduction

Depuis l'application de la norme ISO/CEI 17025 [1], « les laboratoires d'essais doivent [...] posséder et appliquer des procédures pour estimer l'incertitude de mesure ».

Différents documents traitent des incertitudes de mesure. Le GUM [2] (Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure) constitue, notamment, la référence normative obligatoire dans ce domaine. Le guide Eurachem « Quantifying uncertainty in analytical measurements » [3] fait, actuellement, aussi office de référence dans le domaine des analyses chimiques.

Cependant, étant donné la diversité des analyses effectuées par les laboratoires, l'application de ces documents reste toujours difficile. C'est pourquoi, différents textes, proposant des solutions alternatives à la démarche décrite dans le GUM, sont actuellement à l'étude au sein d'organismes nationaux et internationaux tels que l'AFNOR [4], ILAC [5], EA [6], ISO [7]...

L'objectif de ce guide est de présenter différentes approches pratiques pour l'estimation des incertitudes de mesure dans le domaine des analyses chimiques, conformes aux textes actuellement en vigueur.

Après une brève description des différents types d'approches possibles, un exemple d'estimation d'incertitude, effectué à partir de données fournies par le Laboratoire Départemental d'Analyse et de Recherche de Dordogne, est présenté.

Enfin, une comparaison entre les différentes approches devrait permettre aux laboratoires en fonction de leur besoin, des données disponibles et de la nature de l'essai, de sélectionner l'approche la plus adaptée.

1 PRESENTATION DES DIFFERENTES APPROCHES POUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES

Il existe deux grandes approches possibles pour estimer les incertitudes de mesure :

- l'approche intra-laboratoire consiste à exploiter les résultats de mesures réalisées uniquement au sein du laboratoire,
- l'approche inter-laboratoires consiste à utiliser les résultats de mesures issus d'essais inter-laboratoires (essais d'aptitude ou essais de validation de méthode type « ISO 5725 » [8]).

1.1 APPROCHE INTRA-LABORATOIRE

Cette approche peut être structurée en quatre étapes :

1. définition du mesurande, analyse du processus de mesure et écriture du modèle mathématique,
2. estimation des incertitudes types,
3. détermination de l'incertitude composée,
4. incertitude élargie et expression du résultat final.

Ces différentes étapes sont détaillées en annexe 1.

Il nous a semblé intéressant de distinguer deux types d'approches intra-laboratoire.

Le premier type, appelé **approche « analytique »**, consiste à étudier de manière très détaillée le processus de mesure afin de faire intervenir, dans le modèle mathématique proposé au terme de l'étape 1, l'ensemble des facteurs susceptibles d'avoir une influence significative sur le résultat de mesure (dans la plupart des cas, un nombre très limité de facteurs a une influence significative sur le résultat final, il est donc possible, à condition de le justifier, de négliger certaines sources d'incertitude).

Le deuxième type d'approche, appelé **approche « MSP »** (pour Maîtrise Statistique des Procédés) consiste à utiliser les données des cartes de contrôle réalisées au laboratoire.

Remarque : dans la plupart des cas, l'écart-type issu d'une carte de contrôle ne représente qu'une partie de l'incertitude de mesure, il convient d'ajouter la contribution des autres sources d'incertitude non prises en compte dans la carte de contrôle (suivant la construction de la carte, il faudra ajouter les contributions associées, par exemple, à la justesse de la méthode, à l'homogénéité de l'échantillon analysé, sa stabilité...).

1.2 APPROCHE INTER-LABORATOIRES

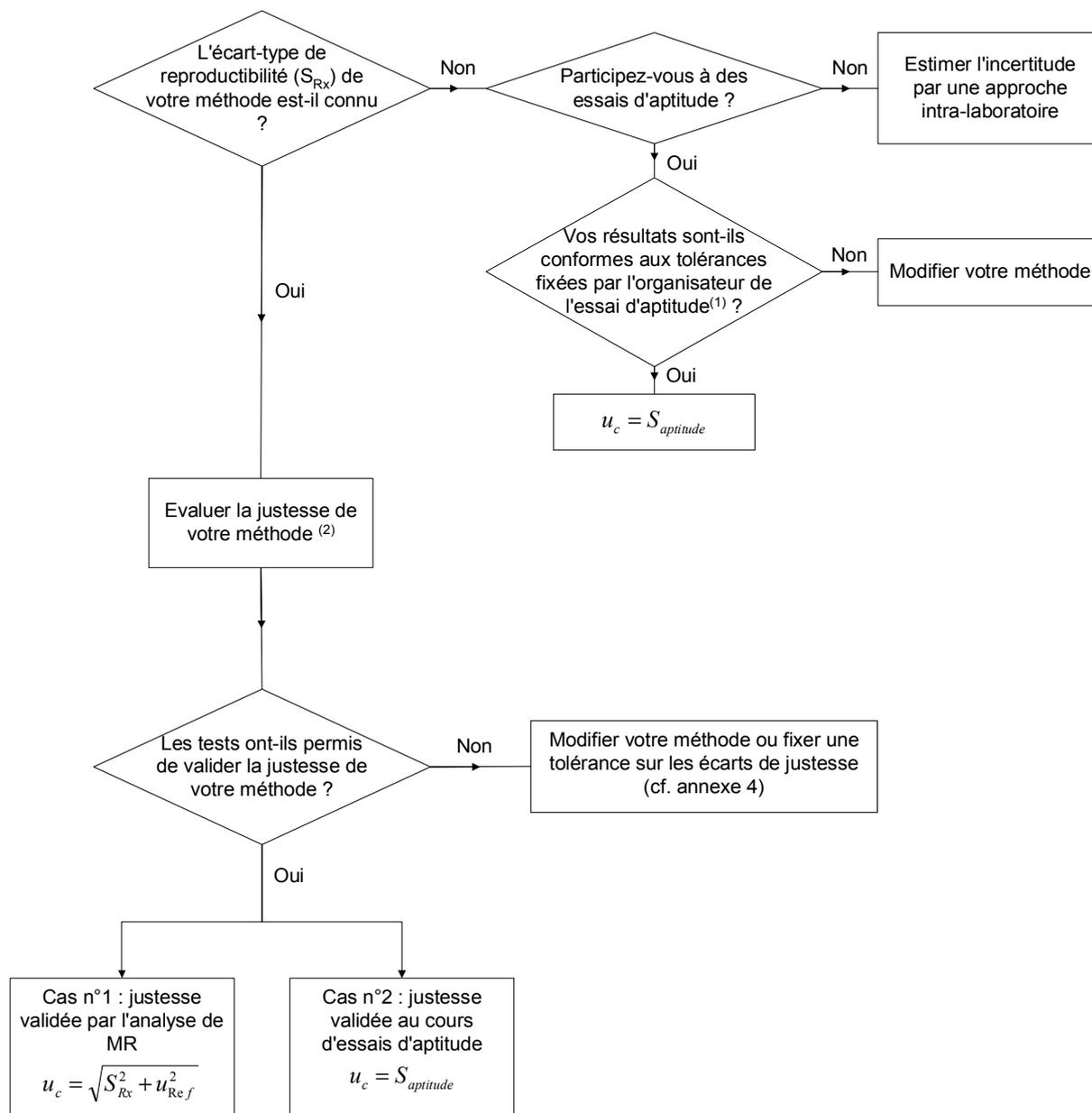
L'approche inter-laboratoires fait intervenir les données issues d'essais inter-laboratoires (essais d'aptitude ou essais de validation de méthode type « ISO 5725 ») ainsi que les résultats de tests de justesse réalisés par le laboratoire sur des Matériaux de Référence ou sur des échantillons utilisés au cours d'essais d'aptitude.

Les notations utilisées sont les suivantes :

- S_{Rx} : écart-type de reproductibilité de la méthode (publié dans une norme par exemple)
- $S_{aptitude}$: écart-type issu d'un essai d'aptitude (multi-méthodes)

- Ref : valeur de référence (issue d'un certificat de matériau de référence ou de la moyenne des résultats obtenus par les laboratoires ayant participé à un essai d'aptitude)
- \bar{X} : valeur obtenue par le laboratoire lors du test de justesse
- u_{Ref} : incertitude type associée à la valeur de référence (cf. annexe 4 pour son calcul)
- u_c : incertitude type composée associée à la valeur mesurée par le laboratoire

Le diagramme suivant présente la démarche proposée pour l'approche inter-laboratoires.



⁽¹⁾ Les tolérances fixées par l'organisateur de l'essai d'aptitude peuvent être de différentes sortes :

- dans les essais où l'on détermine les Z_{scores} des différents laboratoires, on considèrera que les résultats du laboratoire sont conformes si la valeur absolue du

Z_{score} est inférieure à 2. Le calcul des Z_{scores} est fait de la façon suivante :

$$Z_{score} = \frac{\bar{X} - ref}{S_{aptitude}}$$

- dans les essais où l'organisateur spécifie une tolérance, on considèrera que les résultats du laboratoire sont conformes si : $|\bar{X} - ref| \leq tolérance$ (ou si $\frac{|\bar{X} - ref|}{ref} \leq tolérance$ si la tolérance est fixée en valeur relative).

(2) La justesse de la méthode est évaluée au cours de tests dont la description figure en annexe 4.

2 EXEMPLE

L'objectif de cet exemple est de déterminer une incertitude valable pour les mesures de concentration de plomb par ICP-MS dans les eaux d'alimentation à un niveau de concentration donné (20 µg/l).

L'utilisation de cette incertitude à un autre niveau est discutée au paragraphe 2.2.2.2.1.

Les différentes approches, intra et inter-laboratoires, sont présentées et comparées.

L'ensemble des données utilisées provient du Laboratoire Départemental d'Analyse et de Recherche de Dordogne (LDAR).

2.1 CONDITIONS DE L'ESSAI

Le spectromètre ICP-MS est calibré dans le domaine de mesure suivant : 0 µg/l ; 0,5 µg/l ; 1,25µg/l ; 2 µg/l ; 5 µg/l ; 10 µg/l ; 20 µg/l.

L'échantillon est analysé 10 fois (3 répétitions par série).

Entre chaque série, un blanc est analysé afin de vérifier l'absence de pollutions.

L'Indium est utilisé comme étalon interne.

La préparation des solutions étalons est effectuée par un diluteur automatique.

Les mesures sont effectuées sur la somme des isotopes 206, 207 et 208 du plomb.

2.2 APPROCHES INTRA-LABORATOIRE

2.2.1 Approche « analytique »

2.2.1.1 Etape 1 : Définition du mesurande, analyse du processus de mesure et détermination du modèle mathématique

Définition du mesurande : concentration de plomb exprimée en µg/l dans l'échantillon d'eau soumis à l'essai.

Analyse du processus de mesure

Les sources d'incertitude ont été recensées par la méthode des 5M et sont présentées dans le schéma de la figure 1.

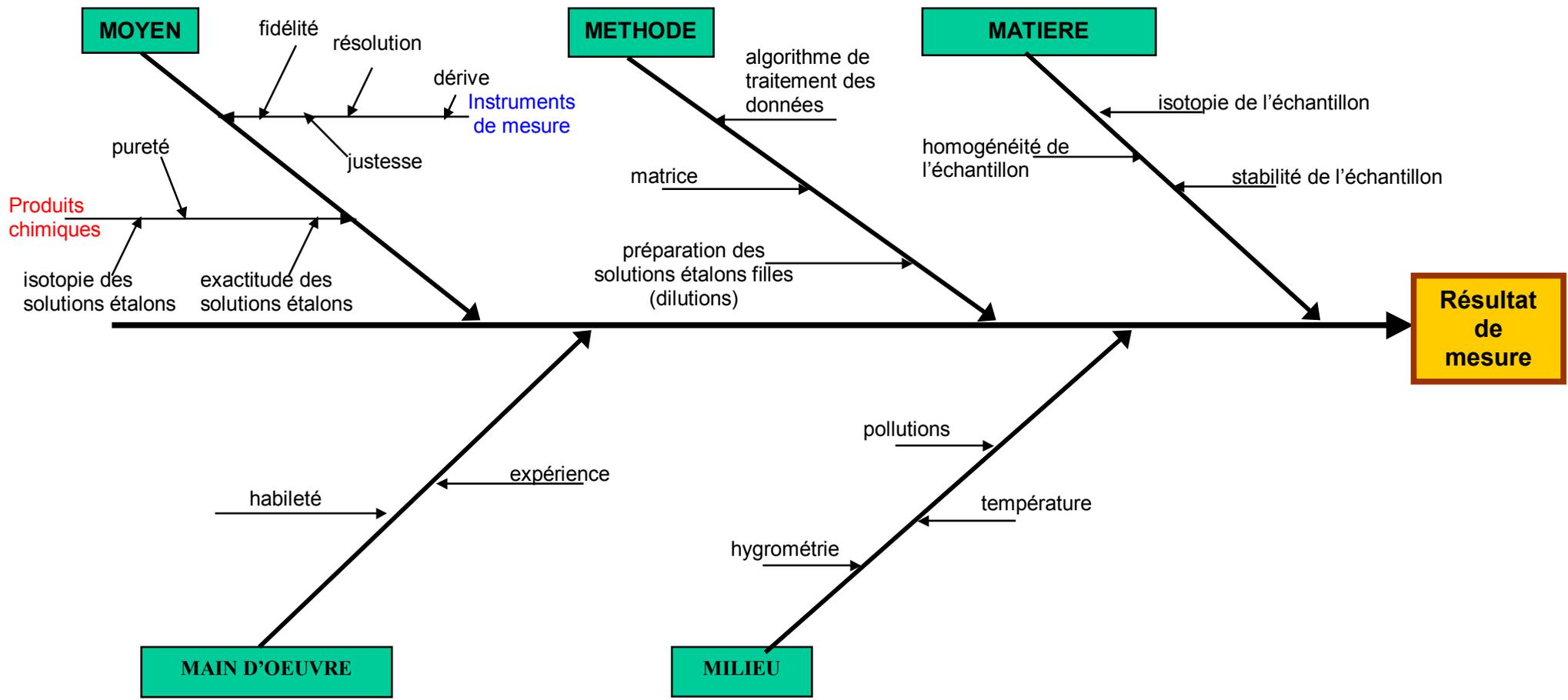


Figure 1 : Diagramme des 5M - Analyse de plomb dans une eau par ICP-MS

Une première analyse des facteurs d'influence permet de négliger certaines sources d'incertitude :

- les facteurs d'influence tels que la pureté des produits chimiques et les pollutions éventuelles seront considérés comme maîtrisés (utilisation de blancs). Les incertitudes liées à ces facteurs seront donc considérées comme étant négligeables.
- de même pour l'homogénéité et la stabilité de l'échantillon car l'échantillon analysé est utilisé pour un essai d'aptitude (sa stabilité et son homogénéité ont donc été testées).
- les sources d'incertitude liées aux opérateurs sont considérées comme négligeables car l'essai est quasiment entièrement automatisé
- l'influence de la température et de l'hygrométrie sera négligée : la dilatation thermique des solutions n'est pas significative dans notre exemple (variations du volume de l'ordre de 0,02%/°C pour les solutions aqueuses), l'hygrométrie influe sur le comportement électrique des appareils, son effet s'apparente donc plus à des pannes qu'à une augmentation des incertitudes de mesure.

Cas particulier de l'isotopie :

Les différences d'isotopie entre les solutions étalons et les échantillons sont sources d'incertitude en ICP-MS et doivent être prises en compte dans le cas où l'isotopie naturelle des éléments analysés peut varier de façon importante (cas du plomb).

D'après certaines données publiées, des variations d'abondances isotopiques de 4% peuvent être rencontrées pour le plomb.

Une façon de minimiser cette incertitude consiste à faire l'analyse sur l'ensemble des isotopes de l'élément concerné. Cette technique ayant été utilisée pour l'analyse du plomb par le LDAR, cette source d'incertitude est négligée.

Il reste donc les sources d'incertitude suivantes :

- fidélité des instruments de mesure
- dérive des instruments de mesure
- justesse des instruments de mesure
- exactitude des solutions étalons mères
- préparation des solutions étalons filles
- matrice de l'échantillon
- algorithme de traitement des données

Modélisation du processus de mesure

Le modèle doit tenir compte de l'ensemble des facteurs ayant une influence significative sur le résultat final. Chacun de ces facteurs représente une variable du modèle mathématique. Dans l'exemple ci-dessous, les variables f_{xi} sont prises égales à 1, leurs incertitudes sont évaluées dans les paragraphes suivants.

$$C_{Pb} = \bar{m} \times f_{dérive} \times f_{exactitude_solutions} \times f_{justesse_methode}$$

\bar{m} : moyenne arithmétique des lectures obtenues sur le mesurande (unité : µg/l).

$f_{dérive}$: facteur lié à la dérive de la réponse du spectromètre ICP-MS entre son calibrage et l'analyse de l'échantillon (sans unité)

$f_{exactitude_solutions}$: facteur lié à l'exactitude des solutions étalons filles (sans unité).

$f_{justesse_methode}$: facteur lié à la justesse de la méthode (sans unité). L'incertitude sur $f_{justesse_methode}$ provient de :
- la justesse du spectromètre ICP-MS
- la matrice de l'échantillon.

2.2.1.2 Etape 2 : Estimation des incertitudes-types

2.2.1.2.1 Incertitude-type de \bar{m}

L'incertitude-type de \bar{m} provient de l'incertitude liée à l'algorithme de traitement des données (méthode des moindres carrés) et de la fidélité du spectromètre.

L'incertitude liée à l'algorithme de traitement des données est estimée à 0,02% pour une concentration voisine de 20 µg/l. L'estimation de cette incertitude étant assez complexe, elle ne sera pas détaillée dans ce guide. Pour plus d'informations, consulter le guide Eurachem qui donne un exemple de calculs.

La fidélité du spectromètre est déterminée à partir de l'écart-type calculé sur une série de 3 mesures (répétées sur un temps court).

Les mesures réalisées par le LDAR ont montré que l'écart-type relatif était compris entre 0,6% et 0,9%.

La fidélité du spectromètre a donc été estimée à 0,9% pour une concentration voisine de 20 µg/l.

L'incertitude-type de \bar{m} est donc donnée par :

$$u(\bar{m}) = \sqrt{u_{\text{algorithme}}^2 + u_{\text{fidélité}}^2}$$

$$u(\bar{m}) = \sqrt{(0,02\%)^2 + (0,9\%)^2}$$

$$u(\bar{m}) = 0,9\%$$

2.2.1.2.2 Incertitude-type de $f_{\text{dérive}}$

L'incertitude de $f_{\text{dérive}}$ est estimée en fonction de la dérive maximale tolérée par le laboratoire. Cette dérive peut être déterminée en mesurant régulièrement une solution étalon pendant la série d'analyse (au minimum en début et en fin de série).

Le LDAR a fixé à 5% la dérive maximale tolérée.

Considérant que la variable $f_{\text{dérive}}$ suit une loi de distribution uniforme, son incertitude-type est donnée par :

$$u(f_{\text{dérive}}) = \frac{\text{dérive_max_tolérée}}{\sqrt{3}}$$

$$u(f_{\text{dérive}}) = \frac{5\%}{\sqrt{3}}$$

$$u(f_{\text{dérive}}) = 2,9\%$$

2.2.1.2.3 Incertitude-type de $f_{\text{exactitude_solutions}}$

L'incertitude sur $f_{\text{exactitude_solutions}}$ provient de :

- l'incertitude sur la concentration de la solution étalon mère

- la préparation des solutions étalons filles (dilutions)

Trois dilutions successives ont été réalisées pour la préparation des solutions filles.
La formule de calcul donnant la concentration d'une solution fille est donc la suivante :

$$C_{\text{fille}} = \frac{C_{\text{mère}} \times V_1 \times V_2 \times V_3}{V_{1S} \times V_{2S} \times V_{3S}}$$

Avec : $C_{\text{mère}}$: concentration de la solution mère
 V_1 : volume de solution mère prélevé pour la solution 1,
 V_2 : volume de solution 1 prélevé pour la solution intermédiaire,
 V_3 : volume de solution intermédiaire prélevé pour la solution de travail,
 V_{1S} : volume total de la solution 1,
 V_{2S} : volume total de la solution intermédiaire,
 V_{3S} : volume total de la solution de travail.

L'application de la loi de propagation des incertitudes donne (cf. annexe 5) :

$$\frac{u^2(C_{\text{fille}})}{C_{\text{fille}}^2} = \frac{u^2(C_{\text{mère}})}{C_{\text{mère}}^2} + \frac{u^2(V_1)}{V_1^2} + \frac{u^2(V_2)}{V_2^2} + \frac{u^2(V_3)}{V_3^2} + \frac{u^2(V_{1S})}{V_{1S}^2} + \frac{u^2(V_{2S})}{V_{2S}^2} + \frac{u^2(V_{3S})}{V_{3S}^2}$$

La tolérance relative sur $C_{\text{mère}}$ est donnée par le fabricant de la solution ($\pm 0,5\%$) :

On en déduit une incertitude-type relative : $\frac{u(C_{\text{mère}})}{C_{\text{mère}}} = \frac{0,5\%}{\sqrt{3}}$ (loi de distribution uniforme)

L'incertitude-type sur la mesure d'un volume est déterminée à partir d'un Ecart Maximum Toléré (EMT) fixé par le laboratoire.

En fonction des résultats obtenus par le LDAR lors des vérifications périodiques du diluteur, l'EMT sur la mesure des volumes a été fixé à 2%.

On en déduit, quel que soit le volume V_i : $\frac{u(V_i)}{V_i} = \frac{2\%}{\sqrt{3}}$ (loi de distribution uniforme)

D'où :

$$\frac{u^2(C_{\text{fille}})}{C_{\text{fille}}^2} = \left(\frac{0,5\%}{\sqrt{3}}\right)^2 + 6 \times \left(\frac{2\%}{\sqrt{3}}\right)^2$$

$$\frac{u(C_{\text{fille}})}{C_{\text{fille}}} = u(f_{\text{exactitude_solutions}}) = 2,9\%$$

2.2.1.2.4 Incertitude-type de $f_{\text{justesse_méthode}}$

Les données dont nous disposons sont celles obtenues par le LDAR lors de l'analyse d'un Matériau de Référence d'eau souterraine certifié en plomb et cadmium par dilution isotopique.

Ce Matériau de Référence contenait divers éléments alcalins et alcalino-terreux à une concentration totale voisine de 400 mg/l. La teneur certifiée en plomb dans ce matériau était égale à $19,8 \pm 1,0 \mu\text{g/l}$.

Les échantillons d'eaux régulièrement analysés par le LDAR étant sensiblement moins chargés en cations que ne l'était le Matériau de Référence Certifié, il a été jugé que l'effet « matrice » estimé lors de l'analyse du MRC était un effet « matrice » maximal engendrant, par conséquent, une incertitude maximale.

Remarque : le choix du/des matériau(x) de référence utilisé(s) pour les tests de justesse est une étape cruciale dans la démarche d'estimation des incertitudes de mesure. Ce choix sera dicté par :

- la disponibilité de Matériaux de Référence Certifiés représentatifs des échantillons régulièrement analysés par le laboratoire (il est aussi possible de choisir un Matériau de Référence Certifié engendrant une erreur de justesse maximale, comme nous l'avons fait dans notre exemple),
- l'existence de résultats d'essais d'aptitude réalisés sur des échantillons proches de ceux régulièrement analysés par le laboratoire.

A défaut, le laboratoire a la possibilité d'utiliser la méthode des ajouts dosés et de comparer les résultats obtenus par cette méthode avec ceux obtenus par leur méthode de routine.

Les principes des différents tests de justesse sont rappelés en annexe 4.

Dans le cas de notre exemple, les données sont les suivantes :

Valeur de référence (issue du certificat du matériau de référence) : [Pb] = $19,8 \pm 1,0 \mu\text{g/l}$
(k=2)

Valeur mesurée par le LDAR : $18,7 \mu\text{g/l}$.

L'incertitude-type associée à cette dernière valeur (notée u_{LDAR}) est calculée en tenant compte de l'ensemble des sources d'incertitude à l'exception de celle liée à la justesse de la méthode :

$$\frac{u_{LDAR}}{\text{Valeur}_{LDAR}} = \sqrt{\frac{u^2(\bar{m})}{\bar{m}^2} + \frac{u^2(f_{\text{dérive}})}{f_{\text{dérive}}^2} + \frac{u^2(f_{\text{exactitude_solutions}})}{f_{\text{exactitude_solutions}}^2}}$$

$$\frac{u_{LDAR}}{18,7} = \sqrt{(0,9\%)^2 + (2,9\%)^2 + (2,9\%)^2}$$

$$u_{LDAR} = 0,79 \mu\text{g/l}$$

Le test de justesse utilisé pour notre exemple fait intervenir un écart normalisé (E_N) défini par :

$$E_N = \left| \frac{\bar{x}_i - x_{\text{réf}}}{\sqrt{u_i^2 + u_{\text{réf}}^2}} \right|$$

Avec : u_i : incertitude-type associée aux résultats obtenus par le laboratoire et $u_{\text{réf}}$ incertitude type associée à la valeur de référence (cf. annexe 4).

Les résultats du test de justesse sont donnés ci-dessous :

$$E_N = \left| \frac{18,7 - 19,8}{\sqrt{0,79^2 + 0,5^2}} \right|$$

$$E_N = 1,2$$

L'écart normalisé calculé étant inférieur à 2, l'erreur de justesse est considérée comme non significative. L'incertitude associée à la justesse de la méthode est donc égale à l'incertitude du matériau de référence utilisé pour le test de justesse, soit en valeur relative :

$$u(f_{\text{justesse_methode}}) = \frac{u_{\text{ref}}}{\text{ref}}$$

$$u(f_{\text{justesse_methode}}) = \frac{0,5 \mu\text{g/l}}{19,8 \mu\text{g/l}}$$

$$u(f_{\text{justesse_methode}}) = 2,5\%$$

Tableau récapitulatif

	Source d'incertitude	Type d'évaluation	Incertitude type relative
1)	\bar{m}	A	0,9%
2)	$f_{\text{dérive}}$	B	2,9%
3)	$f_{\text{exactitude_solutions}}$	B	2,9%
4)	$f_{\text{justesse_methode}}$	B	2,5%

2.2.1.3 Etape 3 : Estimation de l'incertitude composée

Le modèle proposé pour l'approche « analytique » est :

$$C_{Pb} = \bar{m} \times f_{\text{dérive}} \times f_{\text{exactitude_solutions}} \times f_{\text{justesse_methode}}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à ce modèle donne :

$$\frac{u(C_{Pb})}{C_{Pb}} = \sqrt{\frac{u^2(\bar{m})}{\bar{m}^2} + \frac{u^2(f_{\text{dérive}})}{f_{\text{dérive}}^2} + \frac{u^2(f_{\text{exactitude_solutions}})}{f_{\text{exactitude_solutions}}^2} + \frac{u^2(f_{\text{justesse_methode}})}{f_{\text{justesse_methode}}^2}}$$

Soit :

$$\frac{u(C_{Pb})}{C_{Pb}} = \sqrt{(0,9\%)^2 + (2,9\%)^2 + (2,9\%)^2 + (2,5\%)^2}$$

$$\frac{u(C_{Pb})}{C_{Pb}} = 4,9\%$$

2.2.1.4 Etape 4 : Expression du résultat final

Le résultat brut trouvé par le LDAR sur l'échantillon d'eau soumis à essai est :

$$C_{Pb} = 20,195 \mu\text{g/l}$$

L'incertitude élargie est obtenue en multipliant par 2 l'incertitude-type composée. On obtient alors comme expression du résultat final :

$$C_{Pb} = (20,2 \pm 2,0) \mu\text{g/l} \quad (k=2)$$

2.2.2 Approche « MSP »

2.2.2.1 Etape 1 : Définition du mesurande, analyse du processus de mesure et détermination du modèle mathématique

La définition du mesurande et l'analyse du processus de mesure sont rigoureusement identiques à celles décrites dans l'approche « analytique ». Seul le modèle mathématique proposé change :

$$C_{Pb} = \bar{m}' \times f_{\text{justesse_methode}}$$

\bar{m}' : moyenne arithmétique des lectures obtenues sur le mesurande (unité : $\mu\text{g/l}$).

$f_{\text{justesse_methode}}$: facteur lié à la justesse de la méthode (sans unité). L'incertitude sur $f_{\text{justesse_methode}}$ provient de :
- la justesse du spectromètre ICP-MS
- la matrice de l'échantillon.

2.2.2.2 Etape 2 : Estimation des incertitudes-types

2.2.2.2.1 Incertitude-type de \bar{m}'

L'incertitude-type de \bar{m}' est déterminée à partir de l'écart-type d'une carte de contrôle établie sur une période de plusieurs mois.

La dispersion mesurée par cet écart-type provient de :

- l'algorithme de traitement des données (moindres carrés)
- la fidélité des instruments de mesure (dont spectromètre ICP-MS)
- la dérive des instruments de mesure
- l'exactitude des solutions étalons filles (sur cette période de plusieurs mois, différentes solutions filles ont été préparées à partir de plusieurs solutions mères)

L'incertitude sur \bar{m}' est donc donnée par :

$$u(\bar{m}') = s = 10\%$$

avec s : écart-type de la carte de contrôle

Remarque : la carte de contrôle a été effectuée sur un échantillon d'eau réel (eau du lac Ontario diluée et conservée dans 0,2% d' HNO_3). Le niveau de concentration de plomb dans cet échantillon ($\approx 4 \mu\text{g/l}$) est sensiblement différent du niveau de concentration de l'échantillon analysé ($\approx 20 \mu\text{g/l}$). Nous ne disposons pas de données de carte de contrôle à ce niveau.

Nous avons donc adopté la règle suivante, valable quelle que soit l'approche d'estimation des incertitudes utilisée :

Soit u_x , l'incertitude déterminée au niveau de concentration x

- si l'on souhaite utiliser l'incertitude déterminée à ce niveau x à un niveau de concentration y plus faible alors on prendra $u_y = u_x$ **en valeur absolue**.
- si l'on souhaite utiliser l'incertitude déterminée à ce niveau x à un niveau de concentration y plus fort alors on prendra $u_y = u_x$ **en valeur relative**.

Dans le cas de notre exemple, la carte de contrôle a été réalisée avec un échantillon de concentration $4\mu\text{g/l}$. L'écart-type issu de cette carte de contrôle est égal à $0,4\mu\text{g/l}$ (soit 10%). Désirant exploiter cet écart-type à un niveau de concentration plus élevé, nous prendrons $s = 10\%$ (si nous avons souhaité travailler à un niveau de concentration inférieur à $4\mu\text{g/l}$, l'écart-type aurait été fixé à $s = 0,4\mu\text{g/l}$)

Remarque :

Dans la mesure du possible il est préférable d'établir les cartes de contrôle à partir de matériaux représentatifs des échantillons analysés par le laboratoire.

Dans le cas où l'échantillon de contrôle n'est pas représentatif de l'échantillon analysé (cas de certaines solutions synthétiques), et en particulier si l'échantillon de contrôle ne subit pas les mêmes étapes de préparation que l'échantillon analysé, il peut être nécessaire de prendre en compte des sources d'incertitude supplémentaires.

2.2.2.2 Incertitude-type de $f_{justesse_methode}$

Le principe de l'estimation de l'incertitude de $f_{justesse_methode}$ est décrit au paragraphe 2.2.1.2.4 (approche « analytique »). Seule la valeur de u_{LDAR} est modifiée :

$$u_{LDAR} = u(\bar{m}') = 1,9\mu\text{g/l}$$

On obtient donc (cf. § 2.2.1.2.4) :

$$E_N = \left| \frac{18,7 - 19,8}{\sqrt{1,9^2 + 0,5^2}} \right| = 0,56$$

L'écart normalisé calculé étant inférieur à 2, l'erreur de justesse est considérée comme non significative. L'incertitude associée à la justesse de la méthode est donc égale à l'incertitude du matériau de référence utilisé pour le test de justesse, soit en valeur relative :

$$u(f_{justesse_methode}) = \frac{u_{ref}}{ref} = \frac{0,5\mu\text{g/l}}{19,8\mu\text{g/l}} = 2,5\%$$

Tableau récapitulatif

	Source d'incertitude	Type d'évaluation	Incertitude type relative
1)	\bar{m}'	A	10%
2)	$f_{justesse_methode}$	B	2,5%

2.2.2.3 Etape 3 : Estimation de l'incertitude composée

Le modèle proposé pour l'approche « MSP » est :

$$C_{Pb} = \bar{m} \times f_{justesse_methode}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à ce modèle donne :

$$\frac{u(C_{Pb})}{C_{Pb}} = \sqrt{\frac{u^2(\bar{m}')}{\bar{m}'^2} + \frac{u^2(f_{justesse_methode})}{f_{justesse_methode}^2}}$$

Soit :

$$\frac{u(C_{Pb})}{C_{Pb}} = \sqrt{(10\%)^2 + (2,5\%)^2}$$

$$\frac{u(C_{Pb})}{C_{Pb}} = 11\%$$

2.2.2.4 Etape 4 : Expression du résultat final

Le résultat brut trouvé par le LDAR sur l'échantillon d'eau soumis à essai est :

$$C_{Pb} = 20,195 \mu\text{g/l}$$

L'incertitude élargie est obtenue en multipliant par 2 l'incertitude-type composée. On obtient alors comme expression du résultat final :

$$C_{Pb} = (20,2 \pm 4,5) \mu\text{g/l} \quad (k=2)$$

2.3 APPROCHE INTER-LABORATOIRES

Les données utilisées pour cette approche sont issues d'un essai inter-laboratoires réalisé dans le cadre du projet METREAU à partir d'un échantillon d'eau souterraine proche d'une eau d'alimentation et dont la concentration en plomb a été certifiée par le LNE ($[Pb] = 19,8 \pm 1,0 \mu\text{g/l}$ ($k=2$)).

La préparation du lot d'échantillons (prélèvement, mise en flacons, tests d'homogénéité et de stabilité) a été effectuée par le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières). Le BIPEA (Bureau InterProfessionnel d'Etudes Analytiques) était chargé de l'organisation de l'essai.

Nous distinguerons deux cas :

- le cas où l'écart-type de reproductibilité de la méthode (S_{Rx}) est connu
- le cas où seul l'écart-type calculé à partir de l'ensemble des données de l'essai inter-laboratoires ($S_{aptitude}$) est connu (cas d'un essai d'aptitude).

2.3.1 Cas n°1 : S_{Rx} connu

L'écart-type de reproductibilité de la méthode a été déterminé selon la norme ISO 5725-2 à partir des résultats obtenus par les laboratoires participant à l'essai inter-laboratoires et ayant analysé l'échantillon par ICP-MS (5 laboratoires).

$$S_{Rx} = 1,1 \mu\text{g/l} \quad (S_{Rx} = 6,1\%)$$

Les tests ayant permis d'évaluer la justesse de la méthode sont décrits ci-dessous. Le principe de l'estimation de l'incertitude associée à la justesse de la méthode est décrit au paragraphe 2.2.1.2.4 (approche « analytique »). Seule la valeur de u_{LDAR} est modifiée :

$$u_{LDAR} = S_{Rx} = 1,1 \mu\text{g/l}$$

On obtient donc (cf. § 2.2.1.2.4) :

$$E_N = \frac{|18,7 - 19,8|}{\sqrt{1,1^2 + 0,5^2}} = 0,9$$

L'écart normalisé calculé étant inférieur à 2, l'erreur de justesse est considérée comme non significative. L'incertitude associée à la justesse de la méthode est donc égale à l'incertitude du matériau de référence utilisé pour le test de justesse, soit en valeur relative :

$$u_{ref} = \frac{0,5 \mu\text{g/l}}{19,8 \mu\text{g/l}} = 2,5\%$$

Nous utiliserons la formule suivante pour exprimer l'incertitude de mesure (cf. diagramme §1.2) :

$$u(C_{Pb}) = \sqrt{S_{Rx}^2 + u_{Ref}^2}$$

Soit :

$$u(C_{Pb}) = \sqrt{(6,1\%)^2 + (2,5\%)^2}$$

$$u(C_{Pb}) = 6,6\%$$

Expression du résultat final

Le résultat brut trouvé par le LDAR sur l'échantillon d'eau soumis à essai est :

$$C_{Pb} = 20,195 \mu\text{g/l}$$

L'incertitude élargie est obtenue en multipliant par 2 l'incertitude-type composée. On obtient alors comme expression du résultat final :

$$\boxed{C_{Pb} = (20,2 \pm 2,7) \mu\text{g/l} \quad (k=2)}$$

2.3.2 Cas n°2 : S_{Rx} inconnu, $S_{aptitude}$ connu

L'écart-type $S_{aptitude}$ a été déterminé en utilisant les outils de la norme ISO 5725-2 à partir des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires ayant participé à l'essai inter-laboratoires (45 laboratoires, toutes méthodes confondues).

$$S_{aptitude} = 13\% \quad (S_{aptitude} = 2,4 \mu\text{g/l})$$

Le Z_{score} du LDAR pour cet essai d'aptitude est calculé de la façon suivante :

$$Z_{score} = \frac{\bar{X} - ref}{S_{aptitude}}$$

Avec :

\bar{X} : valeur LDAR

ref : valeur de référence (le plus souvent égale à la moyenne des résultats des laboratoires, pour notre exemple : ref = 18,38 $\mu\text{g/l}$)

$$Z_{score} = \frac{18,7 - 18,38}{2,4}$$

$$Z_{score} = 0,13$$

Le Z_{score} étant inférieur à 2 (en valeur absolue), les résultats du LDAR sont cohérents avec ceux obtenus par les autres laboratoires.

On peut donc écrire :

$$u(C_{Pb}) = S_{aptitude}$$

$$u(C_{Pb}) = 13\%$$

Remarque : aucune composante associée à la justesse de la méthode n'a été ajoutée au budget d'incertitude car, l'essai d'aptitude étant « multi-méthodes », on considère que les éventuelles erreurs de justesse des méthodes sont prises en compte dans $S_{aptitude}$.

Expression du résultat final

Le résultat brut trouvé par le LDAR sur l'échantillon d'eau soumis à essai est :

$$C_{Pb} = 20,195 \mu\text{g/l}$$

L'incertitude élargie est obtenue en multipliant par 2 l'incertitude-type composée. On obtient alors comme expression du résultat final :

$$C_{Pb} = (20,2 \pm 5,3) \mu\text{g/l} \quad (k=2)$$

2.4 COMPARAISON DES DIFFERENTES APPROCHES

Synthèse des résultats :

Type d'approche	Incertitude-type relative
Approche « analytique »	4,9%
Approche « MSP »	11%
Approche inter-laboratoire (S_{Rx} connu)	6,6%
Approche inter-laboratoire (S_{Rx} inconnu, $S_{aptitude}$ connu)	13%

Les résultats sont dans leur ensemble très cohérents.

La valeur un peu élevée de l'incertitude estimée selon l'approche « MSP » s'explique par le fait que la carte de contrôle a été réalisée sur un échantillon de concentration 5 fois plus faible que celle de l'échantillon soumis à essai. Il aurait été intéressant d'effectuer des cartes de contrôle à plusieurs concentrations afin de modéliser les variations de l'incertitude de mesure en fonction du niveau de concentration.

L'approche inter-laboratoires basée sur l'utilisation de $S_{aptitude}$ donne l'incertitude la plus élevée car elle fait intervenir différentes méthodes (les sources d'incertitude n'étant pas forcément les mêmes d'une méthode à l'autre, la dispersion mesurée est, la plupart du temps, plus importante).

L'approche « analytique » permet de mettre en évidence les principales sources d'incertitude (préparation des solutions étalons et tolérance sur la dérive de l'ICP-MS) rendant ainsi possible l'amélioration du processus de mesure.

Les incertitudes estimées par chacune de ces approches pourront être utilisées pour les échantillons d'eau synthétique et d'alimentation à condition que :

- l'échantillon soit stable et homogène,
- aucune préparation de l'échantillon (filtration par exemple) ne soit effectuée,
- le niveau de concentration soit proche de 20 µg/l (dans le cas contraire, appliquer la règle définie au paragraphe 2.2.2.1).

Dans le cas où l'une de ces conditions ne serait pas vérifiée, le laboratoire devra estimer les incertitudes liées à ces nouveaux facteurs d'influence et les inclure dans le budget d'incertitudes final.

Le choix du laboratoire pour telle ou telle approche sera dicté par :

- son besoin en termes d'incertitude de mesure (si l'écart-type de reproductibilité issu d'un essai d'aptitude est jugé satisfaisant par le laboratoire, alors l'approche inter-laboratoires « S_{Rx} inconnu, $S_{aptitude}$ connu » pourra être utilisée),
- les données disponibles au laboratoire : si la fidélité de la méthode est connue (S_{Rx} publié ou cartes de contrôle disponibles) et si des tests de justesse ont été effectués sur des échantillons représentatifs du domaine de mesure, alors les approches « S_{Rx} connu » ou « MSP » pourront être utilisées,
- la volonté du laboratoire d'améliorer son processus de mesure (l'approche « analytique » devra être choisie).

Conclusion

Chacune des approches proposées présente ses propres avantages et inconvénients.

L'approche « analytique » permet de déterminer les facteurs engendrant les incertitudes les plus importantes, rendant ainsi possible l'amélioration du processus de mesure. Cette approche nécessite, cependant, une excellente connaissance du processus de mesure et peut conduire à une sous-estimation des incertitudes si certains facteurs d'influence ont été oubliés.

Les approches « MSP » et « S_{Rx} connu » présentent l'avantage d'être très simples à utiliser. Elle ne permettent cependant pas de déterminer les facteurs contribuant de façon importante à l'incertitude finale.

L'approche « S_{Rx} inconnu, $S_{aptitude}$ connu » donne directement l'incertitude de mesure pour un type d'échantillons. Elle représente, cependant, dans la plupart des cas une incertitude majorée. Par ailleurs, elle ne permet pas d'assurer la traçabilité des mesures, la valeur de référence de l'essai d'aptitude étant généralement déterminée par la moyenne arithmétique des laboratoires.

Une solution qui simplifierait le travail des laboratoires dans leur démarche d'estimation des incertitudes de mesure, consisterait à exploiter les essais d'aptitude en déterminant la fidélité de chacune des méthodes utilisées par les laboratoires et à déterminer la justesse de ces méthodes en utilisant une valeur de référence traçable aux unités du Système International (SI).

Ceci impose de définir des règles précises pour l'organisation des essais d'aptitude et nécessite l'implication des Laboratoires Nationaux de Métrologie pour fournir des valeurs de référence traçables aux unités du SI.

Une illustration de cette dernière approche est donnée en annexe 6. Elle présente les estimations d'incertitude établies à partir des résultats obtenus par deux laboratoires ayant participé à un essai inter-laboratoires organisé dans le cadre du projet METREAU.

Bibliographie

- [1] NF EN ISO/CEI 17025, Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais, 2000, AFNOR
- [2] NF ENV 13005, Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, 1999, AFNOR
- [3] Eurachem/CITAC Guide, Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd edition, 2000
- [4] Projet de norme T 90-220 "Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyses physico-chimiques", 2003, AFNOR
- [5] Document ILAC-G17, Introducing the concept of uncertainty of measurement in testing in association with the application of the standard ISO/IEC 17025, 2002, ILAC
- [6] Draft EA guideline on the expression of uncertainty in quantitative testing, 2003, EA
- [7] Draft document ISO/DTS 21748, Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation, 2002, ISO
- [8] NF ISO 5725, Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure, 1994, AFNOR
- [9] NF X 07-001, Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie, 2^{ème} édition, 1993, AFNOR

ANNEXE 1

DEFINITIONS

Ces définitions sont issues soit du :

- * Vocabulaire International des Termes Fondamentaux et Généraux de Métrologie (VIM)[9] ;
- * Guide pour l'Expression de l'Incertitude de Mesure (GUM) [2].

Mesurande

Grandeur particulière soumise à mesurage

EXEMPLE :

Concentration de plomb en µg/l à 20°C dans l'échantillon d'eau d'alimentation soumis à l'essai.

NOTE :

La définition du mesurande peut nécessiter des indications relatives à des grandeurs telles que le temps, la température et la pression

Mesurage

Ensemble d'opérations ayant pour but de déterminer une valeur d'une grandeur

NOTE :

Le déroulement des opérations peut être automatique

Mode opératoire (de mesure)

Ensemble des opérations, décrites d'une manière spécifique, mises en œuvre lors de l'exécution de mesurages particuliers selon une méthode donnée

NOTE :

Le mode opératoire est habituellement décrit dans un document qui est quelquefois appelé lui-même « mode opératoire » et qui donne assez de détails pour qu'un opérateur puisse effectuer un mesurage sans avoir besoin d'autres informations

Grandeur d'influence

Grandeur qui n'est pas le mesurande mais qui a un effet sur le résultat du mesurage

EXEMPLES :

- Concentration d'une solution étalon utilisée pour le calibrage d'un instrument d'analyse
- Température d'un micromètre lors de la mesure d'une longueur

Justesse

- Aptitude d'un instrument de mesure à donner des indications exemptes d'erreur systématique (VIM) ;
- Étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essai et une valeur de référence acceptée (NF ISO 3534, NF ISO 5725).

Traçabilité

Propriété du résultat d'un mesurage ou d'un étalon tel qu'il puisse être relié à des références déterminées, généralement des étalons nationaux ou internationaux, par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons ayant toutes des incertitudes déterminées.

NOTES :

1. Ce concept est souvent exprimé par l'adjectif traçable.
2. La chaîne ininterrompue de comparaisons est appelée **chaîne de raccordement aux étalons** ou **chaîne d'étalonnage**.
3. La manière dont s'effectue la liaison aux étalons est appelée **raccordement aux étalons**.

Étalonnage

Ensemble des opérations établissant, dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquées par un appareil de mesure ou un système de mesure, ou les valeurs représentées par une mesure matérialisée ou par un matériau de référence, et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisées par des étalons.

NOTES :

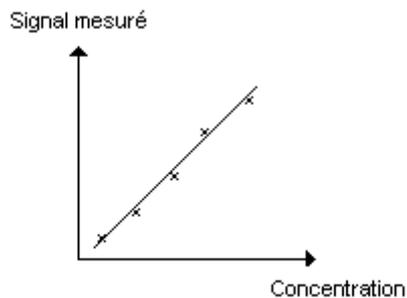
1. Le résultat d'un étalonnage permet soit d'attribuer aux indications les valeurs correspondantes du mesurande, soit de déterminer les corrections à appliquer aux indications.
2. Un étalonnage peut aussi servir à déterminer d'autres propriétés métrologiques telles que les effets de grandeurs d'influence.
3. Le résultat d'un étalonnage peut être consigné dans un document appelé **certificat d'étalonnage** ou **rapport d'étalonnage**.

Calibrage

Positionnement matériel de chaque repère (éventuellement de certains repères principaux seulement) d'un instrument de mesure en fonction de la valeur correspondante du mesurande.

NOTE : Ne pas confondre « calibrage » et « étalonnage ».

Ex :



Calibrage d'un analyseur

Ajustage:

Opération destinée à amener un instrument de mesure à un état de fonctionnement convenant à son utilisation.

NOTE :

L'ajustage peut être automatique, semi-automatique ou manuel.

Ex : Ajustage d'un analyseur à zéro et à un point échelle en intervenant sur des éléments situés à l'intérieur d'un analyseur

Réglage :

Ajustage utilisant uniquement les moyens mis à la disposition de l'utilisateur.

Ex : Réglage d'un analyseur à zéro et à un point échelle en utilisant les moyens mis à la disposition de l'utilisateur (éléments en façade ou à l'arrière de l'analyseur) comme un pH-mètre

Répétabilité:

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure

NOTES

1. Ces conditions sont appelées **conditions de répétabilité**.
2. Les conditions de répétabilité comprennent :
 - même mode opératoire
 - même observateur
 - même instrument de mesure utilisé dans les mêmes conditions
 - même lieu
 - répétition durant une courte période de temps.
3. La répétabilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.

Reproductibilité:

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurages effectués en faisant varier les conditions de mesure

NOTES :

Pour qu'une expression de la reproductibilité soit valable, il est nécessaire de spécifier les conditions que l'on fait varier.

Les conditions que l'on fait varier peuvent comprendre :

- principe de mesure
- méthode de mesure
- observateur
- instrument de mesure
- étalon de référence
- lieu
- conditions d'utilisation
- temps.

La reproductibilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.

Les résultats considérés ici sont habituellement les résultats corrigés.

Ecart-type expérimental :

Pour une série de n mesurages du même mesurande, grandeur s caractérisant la dispersion des résultats, donnés par la formule :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

x_i étant le résultat du $i^{\text{ème}}$ mesurage et \bar{x} la moyenne arithmétique des n résultats considérés

NOTES :

- En considérant la série de n valeurs comme échantillon d'une distribution, \bar{x} est un estimateur sans biais de la moyenne μ , et s^2 est un estimateur sans biais de la variance σ^2 de cette distribution
- L'expression s/\sqrt{n} est une estimation de l'écart-type de la distribution de \bar{x} et est appelée *écart-type expérimental de la moyenne*

- L'écart-type expérimental de la moyenne est parfois appelé, à tort, *erreur de la moyenne*

Incertitude de mesure:

Paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande

NOTES

Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type (ou un multiple de celui-ci) ou la demi-largeur d'un intervalle de niveau de confiance déterminé.

L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats de séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écart-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écart-types, sont évaluées en admettant des distributions de probabilité, d'après l'expérience acquise ou d'après d'autres informations.

Il est entendu que le résultat du mesurage est la meilleure estimation de la valeur du mesurande, et que toutes les composantes de l'incertitude, y compris celles qui proviennent d'effets systématiques, telles que les composantes associées aux corrections et aux étalons de référence, contribuent à la dispersion.

Cette définition est celle du "Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure" où ses bases sont exposées en détail (voir en particulier 2.2.4 et l'annexe D [10]).

Incertitude-type :

Incertitude du résultat d'un mesurage exprimée sous la forme d'un écart-type.

Incertitude élargie :

Grandeur définissant un intervalle, autour du résultat d'un mesurage, dont on puisse s'attendre à ce qu'il comprenne une fraction élevée de la distribution des valeurs qui pourraient être attribuées raisonnablement au mesurande.

Notes :

La fraction peut être considérée comme la probabilité ou le niveau de confiance de l'intervalle.

L'association d'un niveau de confiance spécifique à l'intervalle défini par l'incertitude élargie nécessite des hypothèses explicites ou implicites sur la loi de probabilité caractérisée par le résultat de mesure et son incertitude-type composée. Le niveau de confiance qui peut être attribué à cet intervalle ne peut être connu qu'avec la même validité que celle qui se rattache à ces hypothèses.

L'incertitude élargie est appelée « incertitude globale » au paragraphe 5 de la Recommandation INC-1 (1980).

Facteur d'élargissement :

Facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude-type composée pour obtenir l'incertitude élargie

Note : un facteur d'élargissement k a sa valeur typiquement comprise entre 2 et 3.

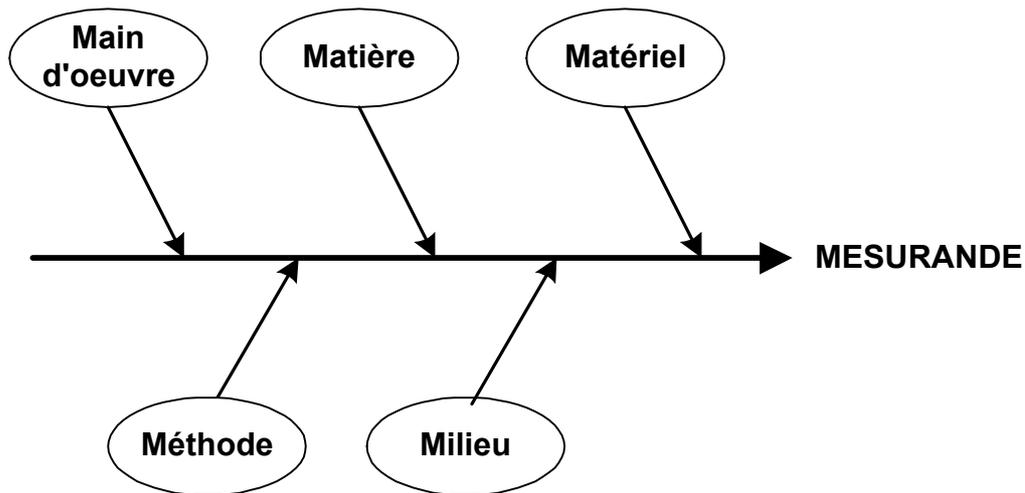
ANNEXE 2

APPROCHE INTRA-LABORATOIRE
PRESENTATION DES DIFFERENTES ETAPES

Etape 1 : Définition du mesurande, analyse du processus de mesure et détermination du modèle mathématique

Le mesurande doit être défini avec le maximum de détails afin d'éviter toute sorte de confusion. Par exemple, à « teneur en plomb d'une eau », il sera préféré : « concentration en plomb exprimée en $\mu\text{g/l}$ d'une eau de consommation » ; ainsi la matrice est définie ainsi que le niveau de concentration.

L'analyse du processus de mesure consiste à lister l'ensemble des sources d'incertitude. Il peut être schématisé par un diagramme des 5M :



Le modèle mathématique traduit la manière d'utiliser toutes les informations disponibles pour calculer le résultat de mesure. Il doit refléter la définition du mesurande, la méthode de mesure et le mode opératoire.

On note que dans de nombreux cas le mesurande n'est pas mesuré directement mais est déterminé à partir de N autres grandeurs X_1, X_2, \dots, X_n à travers une relation fonctionnelle f :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \text{ où } Y \text{ est le résultat annoncé et les } X_i \text{ sont les grandeurs d'entrée.}$$

Les grandeurs d'entrée X_i représentent toutes les informations disponibles pour calculer le résultat. Elles peuvent elles-mêmes être envisagées comme mesurandes et peuvent elles-mêmes dépendre d'autres grandeurs.

La fonction f n'exprime pas simplement une loi physique, mais le processus de mesure, et en particulier, la fonction doit contenir toutes les grandeurs qui contribuent significativement à l'incertitude du résultat final.

Etape 2 : Estimation des incertitudes-types

Chacune des grandeurs d'entrée du modèle mathématique ainsi défini contribue donc à l'incertitude du résultat. Leurs incertitudes-types vont être estimées par deux méthodes d'évaluation :

- les méthodes de type A : évaluations fondées sur des répétitions de mesure,
- les méthodes de type B : évaluations fondées sur des lois *a priori*.

Une méthode de type A est une méthode statistique ; elle peut se fonder sur toute méthode de traitement des données :

- calcul de l'écart-type de la moyenne d'une série d'observations indépendantes,

- utilisation d'une méthode d'ajustement par la technique des moindres carrés pour estimer les paramètres d'une courbe et leur écart-type,
- organisation d'une analyse de variance pour identifier et quantifier des effets aléatoires.

L'écart-type ou incertitude-type s'exprime par :

$$u(x_i) = \left[\frac{1}{n-1} \times \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - x_i)^2 \right]^{1/2}$$

Une évaluation de type B de l'incertitude-type s'effectue par un jugement scientifique fondé sur toutes les informations disponibles qui peuvent comprendre :

- des résultats de mesures antérieures,
- l'expérience ou la connaissance générale du comportement et des propriétés des matériaux et instruments utilisés,
- les spécifications du fabricant,
- les données fournies par des certificats d'étalonnage ou d'autres documents,
- l'incertitude assignée à des valeurs de référence provenant d'ouvrages et manuel.

Les méthodes d'évaluation de type B se fondent sur :

- une étendue de variation possible pour la grandeur considérée,
- une forme de distribution choisie *a priori* en fonction du problème étudié : normale, rectangle...

Etape 3 : Estimation de l'incertitude composée

La loi de propagation des incertitudes pour des grandeurs d'entrée non corrélées s'écrit :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^{i=n} \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \times u^2(x_i) \quad (1)$$

Cette équation peut être simplifiée si la fonction *f* ne fait intervenir que des produits (cas fréquemment rencontré en analyses chimiques), par exemple :

$$Y = \frac{X_1 \times X_2}{X_3 \times X_4}$$

si les *X_i* ne sont pas corrélés alors on obtient :

$$\frac{u^2(Y)}{Y^2} = \frac{u^2(X_1)}{X_1^2} + \frac{u^2(X_2)}{X_2^2} + \frac{u^2(X_3)}{X_3^2} + \frac{u^2(X_4)}{X_4^2}$$

Etape 4 : Expression du résultat final

On va passer de l'*incertitude-type* $u_c(y)$, définie par le GUM comme « l'incertitude du résultat d'un mesurage exprimée sous la forme d'un écart-type », à l'incertitude élargie *U* par le facteur d'élargissement *k*. L'*incertitude élargie* *U* est définie par le GUM comme une « grandeur définissant un intervalle autour du résultat d'un mesurage, dont on puisse s'attendre à ce qu'il comprenne une fraction élevée de la distribution des valeurs qui pourraient être attribuées raisonnablement au mesurande ».

Le *facteur d'élargissement* *k* est défini par le GUM comme un facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude-type composée, pour obtenir l'incertitude élargie. L'incertitude composée de *y*, $u_c(y)$, est le résultat de l'étape précédente.

L'expression d'une grandeur physique comprend trois éléments indissociables :

- une valeur numérique
- une unité

- une incertitude

Le résultat du mesurage sera donc exprimé de la manière suivante : $y \pm U$ (unité) en donnant la valeur numérique de k .

La valeur de k est déterminée en fonction du niveau de confiance p , en supposant la loi normale. Pour exemple, $k=2$ pour $p = 95,45\%$ dans le cas de la loi normale.

Expression du résultat final : $y \pm U$ unité (valeur de k)

Un résultat de mesure, pour qu'il ait une signification physique, doit être arrondi en fonction de l'incertitude liée à ce résultat. Cet arrondissement ne doit pas être réalisé en plusieurs étapes mais en une seule.

ANNEXE 3
OUTILS MATHÉMATIQUES

Rappels

Pour un échantillon, il est réalisé un certain nombre de mesures n de la grandeur x :

* Moyenne :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

* Ecart-type :

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

* Variance : s^2

Règles d'arrondissement utilisées

1) Lors de la détermination des concentrations

Règle d'arrondissement de Gauss

Si le dernier chiffre est strictement supérieur à 5, on arrondit l'avant-dernier chiffre au chiffre supérieur.

Ex : 101,28 → arrondi à 101,3

Si le dernier chiffre est strictement inférieur à 5, l'avant-dernier chiffre est conservé.

Ex : 101,24 → arrondi à 101,2

Si le dernier chiffre est égal à 5 et si l'avant-dernier chiffre est impair, on arrondit l'avant-dernier chiffre au chiffre supérieur

Ex : 101,15 → arrondi à 101,2

Si le dernier chiffre est égal à 5 et si l'avant-dernier chiffre est pair, l'avant-dernier chiffre est conservé

Ex : 101,25 → arrondi à 101,2

2) Lors de la détermination des incertitudes

Quel que soit le dernier chiffre, on arrondit toujours l'avant-dernier chiffre au chiffre supérieur.

Ex : 1,02 → arrondi à 1,1

1,09 → arrondi à 1,1

Nombre de chiffres significatifs et présentation des résultats

L'incertitude élargie est donnée au maximum avec 2 chiffres significatifs.

Le dernier chiffre à retenir pour la concentration est celui qui a la même position que le deuxième chiffre significatif dans l'expression de l'incertitude élargie.

Ex : $(101,2 \pm 1,4) \cdot 10^{-9}$ mol/mol
 $(101,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-9}$ mol/mol
 $(101,19 \pm 0,24) \cdot 10^{-9}$ mol/mol
 $(101 \pm 11) \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Quelques dérivés utiles

a et n sont des constantes réelles et u, v, w des fonctions de x

$$\frac{\partial}{\partial x} (a) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (x) = 1$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (au) = a \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{u} \right) = - \frac{1}{u^2} \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (uv) = u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial x}$$

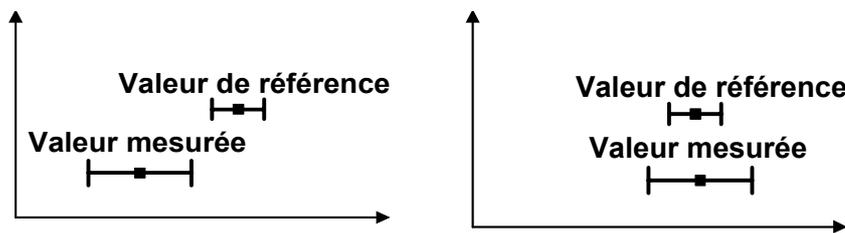
$$\frac{\partial}{\partial x} (uvw) = uv \frac{\partial w}{\partial x} + vw \frac{\partial u}{\partial x} + uw \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{u}{v} \right) = \frac{v \frac{\partial u}{\partial x} - u \frac{\partial v}{\partial x}}{v^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (u^n) = nu^{n-1} \frac{\partial u}{\partial x}$$

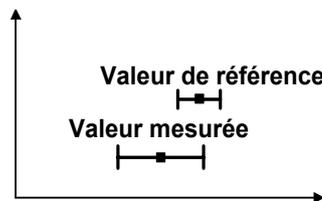
ANNEXE 4
TESTS DE JUSTESSE

Les tests de justesse sont basés sur la comparaison d'une valeur mesurée par le laboratoire et d'une valeur de référence issue d'un matériau de référence, d'une méthode de référence ou d'un essai inter-laboratoires. Trois cas peuvent se présenter :



Sur le diagramme de gauche, il apparaît que la valeur de référence et la valeur mesurée accompagnées de leur incertitudes sont distinctes. Il existe donc un écart de justesse significatif entre ces deux valeurs. Sur le diagramme de droite, la valeur mesurée « englobe » la valeur de référence. Il n'y a donc pas d'écart significatif.

Dernier cas :



En observant ces valeurs, il apparaît difficile de définir si l'écart est significatif ; par contre, plusieurs outils nous permettent de conclure.

ECART FIXE

L'opérateur définit une limite L qui peut être relative ou absolue et à laquelle est comparée soit un :

- écart absolu :

$$E_A = \left| \bar{x}_i - x_{réf} \right|$$

soit un

- écart relatif :

$$E_R = \left| \frac{\bar{x}_i - x_{réf}}{x_{réf}} \right|$$

Avec : $x_{réf}$, valeur de référence et x_i , valeur mesurée

Si l'écart > L, l'erreur de justesse est significative. Il est nécessaire de modifier la méthode.

Si l'écart $< L$, l'erreur de justesse n'est pas significative. Il faut cependant ajouter une composante d'incertitude associée à la justesse de la méthode dans le budget d'incertitude final. On prendra dans ce cas là :

$$u_{\text{justesse_methode}} = u_{\text{ref}} = \frac{L}{\sqrt{3}}$$

ECART NORMALISE E_N (Guide ISO/CEI 43)

$$E_N = \left| \frac{\bar{x}_i - x_{\text{réf}}}{\sqrt{u_i^2 + u_{\text{réf}}^2}} \right|$$

Avec : u_i : incertitude-type associée à la moyenne des résultats pour la grandeur mesurée (qui peut être quantifiée par l'écart-type de la moyenne des résultats obtenus pour le niveau considéré) et $u_{\text{réf}}$ incertitude type associée à la valeur de référence.

Si $E_N > 2$, l'erreur de justesse est considérée comme significative.

Si $E_N < 2$, l'erreur de justesse n'est pas significative. Il faut cependant tenir compte de l'incertitude sur la valeur de référence ($u_{\text{réf}}$) dans le budget d'incertitude final.

TESTS STATISTIQUES

Ils sont basés sur la comparaison de la valeur calculée par rapport à une valeur théorique. Ils présentent un inconvénient par rapport aux tests proposés précédemment : il est nécessaire pour les mettre en œuvre de connaître le nombre de degrés de liberté des valeurs de référence et mesurées. Si pour ces dernières, le laboratoire les connaît, il n'en est pas toujours de même pour les valeurs de référence.

Le test de Student est mis en application lorsque :

- $u_{\text{réf}} \ll u_i$;
- $u_{\text{réf}} \approx u_i$.

Par contre si il n'y a aucune hypothèse sur $u_{\text{réf}}$ et u_i , il est conseillé d'utiliser le test de Welch.

ANNEXE 5
INCERTITUDE SUR UNE DILUTION

$$C = \frac{p \times m_1 \times m_2 \times m_3}{m_{1s} \times m_{2s} \times m_{3s}} \quad \text{en } \mu\text{g/g}$$

C : concentration d'un composé

Avec : p : pureté d'un composé
 m_1 : masse de composé mis en solution pour la préparation de la solution mère,
 m_2 : masse de solution mère prélevée pour la solution intermédiaire,
 m_3 : masse de solution intermédiaire prélevée pour la solution de travail,
 m_{1s} : masse totale de la solution mère,
 m_{2s} : masse totale de la solution intermédiaire,
 m_{3s} : masse totale de la solution de travail.

Si les grandeurs ne sont pas corrélées, la formule de propagation des incertitudes est appliquée au modèle mathématique :

$$u^2(C) = \left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)^2 u^2(p) + \left(\frac{\partial C}{\partial m_1}\right)^2 u^2(m_1) + \left(\frac{\partial C}{\partial m_2}\right)^2 u^2(m_2) + \left(\frac{\partial C}{\partial m_3}\right)^2 u^2(m_3) \\ + \left(\frac{\partial C}{\partial m_{1s}}\right)^2 u^2(m_{1s}) + \left(\frac{\partial C}{\partial m_{2s}}\right)^2 u^2(m_{2s}) + \left(\frac{\partial C}{\partial m_{3s}}\right)^2 u^2(m_{3s})$$

En développant :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)^2 u^2(p) = \left(\frac{m_1 \times m_2 \times m_3}{m_{1s} \times m_{2s} \times m_{3s}}\right)^2 u^2(p)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial m_1}\right)^2 u^2(m_1) = \left(\frac{p \times m_2 \times m_3}{m_{1s} \times m_{2s} \times m_{3s}}\right)^2 u^2(m_1)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial m_2}\right)^2 u^2(m_2) = \left(\frac{p \times m_1 \times m_3}{m_{1s} \times m_{2s} \times m_{3s}}\right)^2 u^2(m_2)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial m_3}\right)^2 u^2(m_3) = \left(\frac{p \times m_1 \times m_2}{m_{1s} \times m_{2s} \times m_{3s}}\right)^2 u^2(m_3)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial m_{1s}}\right)^2 u^2(m_{1s}) = \left(-\frac{p \times m_1 \times m_2 \times m_3}{m_{2s} \times m_{3s}} \times \frac{1}{m_{1s}^2}\right)^2 u^2(m_{1s})$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial m_{2s}}\right)^2 u^2(m_{2s}) = \left(-\frac{p \times m_1 \times m_2 \times m_3}{m_{1s} \times m_{3s}} \times \frac{1}{m_{2s}^2}\right)^2 u^2(m_{2s})$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial m_{3s}}\right)^2 u^2(m_{3s}) = \left(-\frac{p \times m_1 \times m_2 \times m_3}{m_{1s} \times m_{2s}} \times \frac{1}{m_{3s}^2}\right)^2 u^2(m_{3s})$$

En remplaçant dans l'équation de départ et en divisant par c^2 :

$$\frac{u^2(c)}{c^2} = \frac{u^2(p)}{p^2} + \frac{u^2(m_1)}{m_1^2} + \frac{u^2(m_2)}{m_2^2} + \frac{u^2(m_3)}{m_3^2} + \frac{u^2(m_{1S})}{m_{1S}^2} + \frac{u^2(m_{2S})}{m_{2S}^2} + \frac{u^2(m_{3S})}{m_{3S}^2}$$

ANNEXE 6

EXEMPLES D'ESTIMATIONS D'INCERTITUDE SELON L'APPROCHE INTER-LABORATOIRES « S_{Rx} CONNU »

Cette annexe présente les estimations d'incertitude établies à partir des résultats obtenus par deux laboratoires ayant participé à un essai inter-laboratoires (approche « S_{Rx} connu ») organisé dans le cadre du projet METREAU.

L'échantillon analysé au cours de l'essai inter-laboratoires était une eau souterraine proche d'une eau d'alimentation.

La teneur en plomb dans cette eau a été certifiée par le LNE par dilution isotopique (méthode primaire).

A titre d'exemple, seuls les résultats obtenus par deux laboratoires (l'un utilisant l'absorption atomique four, l'autre utilisant l'ICP-OES) sont présentés.

Identification du laboratoire	Technique analytique utilisée	Valeur déterminée par le laboratoire
Laboratoire n° 15	Absorption Atomique four (NF EN ISO 5961)	20,25 µg/l
Laboratoire n°5	ICP-OES (NF EN ISO 11885)	19,25 µg/l

La valeur de référence est donnée à $19,8 \pm 1,0$ µg/l ($k=2$)

L'écart-type de reproductibilité de la méthode Absorption Atomique four (S_{Rfour}) a été déterminé selon la norme ISO 5725-2 et est égal à 2,5 µg/l.

L'écart-type de reproductibilité de la méthode ICP-OES (S_{Ricp}) a été déterminé selon la norme ISO 5725-2 et est égal à 1,9 µg/l.

Les tests de justesse utilisés pour notre exemple font intervenir un écart normalisé défini par :

$$E_N = \left| \frac{\bar{x}_i - x_{réf}}{\sqrt{u_i^2 + u_{réf}^2}} \right|$$

Avec : u_i : incertitude-type associée aux résultats obtenus par le laboratoire (S_{Rx}) et $u_{réf}$ incertitude type associée à la valeur de référence (cf. annexe 4).

Les résultats du test de justesse sont donnés ci-dessous :

Laboratoire n°15

$$E_N = \left| \frac{20,25 - 19,8}{\sqrt{2,5^2 + 0,5^2}} \right| = 0,18 < 2$$

L'écart normalisé calculé étant inférieur à 2, l'écart de justesse n'est pas significatif. L'incertitude associée à la justesse de la méthode est donc égale à l'incertitude du matériau de référence utilisé pour le test de justesse, soit :

$$u_{réf} = 0,5 \mu\text{g/l}$$

Nous utiliserons la formule suivante pour exprimer l'incertitude de mesure (cf. diagramme § 1.2) :

$$u(C_{pb}) = \sqrt{S_{Rx}^2 + u_{réf}^2}$$

$$u(C_{Pb}) = \sqrt{2,5^2 + 0,5^2} = 2,6 \mu\text{g/l} \quad (13\%)$$

Laboratoire n°5

$$E_N = \frac{|19,25 - 19,8|}{\sqrt{1,9^2 + 0,5^2}} = 0,28 < 2$$

$$u(C_{Pb}) = \sqrt{S_{Rx}^2 + u_{Ref}^2}$$

$$u(C_{Pb}) = \sqrt{1,9^2 + 0,5^2} = 2,0 \mu\text{g/l} \quad (10\%)$$

L'exploitation des données de l'essai inter-laboratoires, selon les principes décrits dans cette annexe, permettrait de fournir une évaluation de l'incertitude à chacun des 45 laboratoires ayant participé à l'essai.

Cette approche nécessite simplement de calculer l'écart-type de reproductibilité de chacune des méthodes analytiques utilisées et d'effectuer les tests de justesse par rapport à une valeur certifiée pour chaque laboratoire participant.