

# MODELISATION D'INCERTITUDES D'ANALYSE PHYSICO-CHEMIQUE

## Amélioration des opérations d'analyse

JP GHESTEM

Avec la collaboration de A PAPIN (INERIS) J CABILLIC et B  
LALERE (LNE)  
Décembre 2013

Programme scientifique et technique  
Année 2013

Document final



Avec l'approbation de



et le soutien de



## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2013. Il a pour objectif de faire un bilan des méthodes existantes dans la littérature pour réaliser une modélisation d'incertitudes sur l'ensemble du domaine d'application d'une méthode, de tester des modèles sur des exemples pris au sein des laboratoires AQUAREF et de faire un bilan de ces tests en proposant quelques règles pour le choix des modèles dans une application « quotidienne » par les laboratoires.

### Auteur (s) :

Jean Philippe GHESTEM  
BRGM  
[jp.ghestem@brgm.fr](mailto:jp.ghestem@brgm.fr)

avec la collaboration de  
A PAPIN  
INERIS  
[a.papin@ineris.fr](mailto:a.papin@ineris.fr)

B LALERE et J CABILLIC  
LNE  
[b.lalere@lne.fr](mailto:b.lalere@lne.fr) et [j.cacillic@lne.fr](mailto:j.cacillic@lne.fr)

### Vérification du document :

S BRISTEAU  
BRGM  
[s.bristeau@brgm.fr](mailto:s.bristeau@brgm.fr)

MP STRUB  
INERIS  
[mp.strub@ineris.fr](mailto:mp.strub@ineris.fr)

C MARGOUM  
IRSTEA  
[christelle.margoum@irstea.fr](mailto:christelle.margoum@irstea.fr)

### Les correspondants

---

Onema : E BREUGNOT, DCIE, [e.breugnot@onema.fr](mailto:e.breugnot@onema.fr)

BRGM : Jean Philippe GHESTEM, Direction des Laboratoires, [jp.ghestem@brgm.fr](mailto:jp.ghestem@brgm.fr)

### Référence du document

GHESTEM JP. (2013) Modélisation d'incertitudes d'analyse physico-chimique. Rapport BRGM/RP-63122-FR, 30. p., 5 ill, 1 ann.

<b>Droits d'usage :</b>	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

## SOMMAIRE

---

1.	Introduction	6	
2.	Modèles cités dans la littérature	7	
2.1.	DOCUMENTS NORMATIFS	8	
2.1.1.	Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure- GUM [6]	8	
2.1.2.	Norme NF ISO 11352 [5]	8	
2.1.3.	Norme NF ISO 5725 [11]	8	
2.2.	GUIDES TECHNIQUES	9	
2.3.	PUBLICATIONS	10	
2.4.	EXIGENCES REGLEMENTAIRES	12	
3.	Tests de trois modèles	13	
3.1.	METHODE	13	
3.2.	RESULTATS	14	
3.3.	DISCUSSION	17	
4.	Recommandations et propositions	18	
5.	Conclusion	20	
6.	Bibliographie	21	

## RESUME

Les incertitudes de mesure sont des données importantes permettant de quantifier un niveau de confiance sur un résultat d'analyse physico chimique. Pour les laboratoires accrédités, l'estimation de l'incertitude est une exigence. La restitution de celle-ci dans le rapport d'essai se fait souvent à la demande du client. Pour le client, cette information devrait être utilisée afin de renforcer une prise de décision notamment par rapport à une valeur réglementaire.

Dans le cadre des programmes de surveillance relatifs à la Directive Cadre Environnementale sur l'eau, AQUAREF recommande que tout résultat soit rendu accompagné de son incertitude. L'application de cette recommandation est une difficulté technique pour les laboratoires. En effet, l'estimation d'une incertitude demande souvent l'acquisition de nombreuses données. Ceci ne se fait donc en général qu'à quelques niveaux de concentration bien spécifiques et non pour chaque niveau du domaine d'application de la méthode. Par exemple, la norme française NF T90-210 impose une validation à 3 niveaux de concentrations. L'interpolation, la modélisation de l'incertitude pour des résultats se trouvant entre ces niveaux sont rarement décrites dans les documents normatifs.

Ce rapport, réalisé dans le cadre du programme d'actions d'AQUAREF pour l'année 2013, propose un inventaire non exhaustif de méthodes permettant de réaliser une modélisation d'incertitudes sur l'ensemble du domaine d'application d'une méthode. Il propose ensuite le test de ces modèles en s'appuyant sur des exemples de données fournies par des laboratoires AQUAREF.

Sur la base des modèles disponibles dans la littérature, les trois principaux modèles retenus et testés dans le cadre de ce rapport sont les modèles dits « linéaire », « variance » et « puissance ».

Les tests réalisés ont permis de mettre en évidence qu'il n'existe pas une modélisation unique de l'incertitude. Il est donc nécessaire de comparer les données issues de la validation avec les données modélisées afin de « valider » le modèle utilisé. A partir des résultats observés, des recommandations sont faites sur l'utilisation de ces modèles et, en particulier sur les critères d'acceptation en termes d'écart maximum entre l'incertitude modélisée et l'incertitude expérimentale.

**Mots clés (thématique et géographique) : incertitude ; modélisation ; analyse**

*TITLE : MODELISATION OF UNCERTAINTY FOR PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS*

*AUTHOR(S) : JP GHESTEM WITH THE COLLABORATION OF A PAPIN, J CABILLIC ET B LALERE*

## ABSTRACT

Uncertainties are important parameter to quantify a confidence level of physico-chemical analysis results. For accredited Laboratories, the uncertainties estimation is a basic requirement. Restitution of the uncertainties in analytical reports is often done upon request of the customer. For users, uncertainties should be used to relativize or strengthen decision making particularly regarding regulatory standard values.

In the frame of monitoring programs related to the Water Framework Directive, AQUAREF recommends that all analytical results must be delivered with uncertainties. Laboratories often faced technical difficulties to implement this recommendation. Indeed, the estimation of uncertainties often requires extensive data acquisition, generally done for specific concentration levels and not for the whole range of concentrations of the analytical methodology. Description in the normative documents of the uncertainties interpolations and modeling are scarce.

This report, prepared in the framework of AQUAREF program for 2013, provides an exhaustive overview of existing methods for uncertainties modeling considering the entire concentration range of a method. Testing these models was done on examples from AQUAREF Laboratories and rules for the models selection are outcomes of the testing procedure.

Based on available models from the literature, we report on the three main used and tested models so-called "linear", "variance" and "power" models.

As tests have shown that none model was ideal, a validation step it is thus necessary by comparing experimental data issued from the method validation and the data out coming from the model.

Other methods of interpolation can be applied. However, it is important to establish objective criteria allowing to validate the model or the method efficiency. Therefore, recommendations are made in the context of this report but they need to be discussed broadly. These recommendations consist mainly in i) to exclude any modeling approach having experimental uncertainties available but concentration levels outside the validated range and ii) to set maximum deviations between modeled and experimental uncertainties.

Key words (thematic and geographical area): uncertainties, modeling, analysis.





Étude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM

Ce document a été vérifié par : BRISTEAU Sébastien      date : 09/01/2014

**Approbateur :**

Nom : GABORIAU                      Fonction : Directeur des Laboratoires

Date : 03/03/2014                      Signature :

**Le système de management de la qualité et de l'environnement est certifié  
par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.**

**Mots clés :** incertitude ; modélisation ; analyse.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**GHESTEM JP.** (2013) –Modélisation d'incertitudes d'analyse physico-chimique. Rapport BRGM/RP-63122-FR, 30. p., 5 ill, 1 ann.

© BRGM, 2013, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.



## Synthèse

Les incertitudes de mesure sont des données importantes permettant de quantifier un niveau de confiance sur un résultat d'analyse physico chimique. Pour les laboratoires accrédités, l'estimation de l'incertitude est une exigence. La restitution de celle-ci dans le rapport d'essai se fait souvent à la demande du client. Pour le client, cette information devrait être utilisée afin de renforcer une prise de décision notamment par rapport à une valeur réglementaire.

Dans le cadre des programmes de surveillance relatifs à la Directive Cadre Environnementale sur l'eau, AQUAREF recommande que tout résultat soit rendu accompagné de son incertitude. L'application de cette recommandation est une difficulté technique pour les laboratoires. En effet, l'estimation d'une incertitude demande souvent l'acquisition de nombreuses données. Ceci ne se fait donc en général qu'à quelques niveaux de concentration bien spécifiques et non pour chaque niveau du domaine d'application de la méthode. Par exemple, la norme française NF T90-210 impose une validation à 3 niveaux de concentrations. L'interpolation, la modélisation de l'incertitude pour des résultats se trouvant entre ces niveaux sont rarement décrites dans les documents normatifs.

Ce rapport, réalisé dans le cadre du programme d'actions d'AQUAREF pour l'année 2013, propose un inventaire non exhaustif de méthodes permettant de réaliser une modélisation d'incertitudes sur l'ensemble du domaine d'application d'une méthode. Il propose ensuite le test de ces modèles en s'appuyant sur des exemples de données fournies par des laboratoires AQUAREF.

Sur la base des modèles disponibles dans la littérature, les trois principaux modèles retenus et testés dans le cadre de ce rapport sont les modèles dits « linéaire », « variance » et « puissance ».

Les tests réalisés ont permis de mettre en évidence qu'il n'existe pas une modélisation unique de l'incertitude. Il est donc nécessaire de comparer les données issues de la validation avec les données modélisées afin de « valider » le modèle utilisé. A partir des résultats observés, des recommandations sont faites sur l'utilisation de ces modèles et, en particulier sur les critères d'acceptation en termes d'écart maximum entre l'incertitude modélisée et l'incertitude expérimentale.

## Sommaire

<b>1. Introduction</b> .....	<b>6</b>
<b>2. Modèles cités dans la littérature</b> .....	<b>7</b>
2.1. DOCUMENTS NORMATIFS .....	8
2.1.1. Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure- GUM [6] .....	8
2.1.2. Norme NF ISO 11352 [5].....	8
2.1.3. Norme NF ISO 5725 [11].....	8
2.2. GUIDES TECHNIQUES .....	9
2.3. PUBLICATIONS .....	10
2.4. EXIGENCES REGLEMENTAIRES.....	12
<b>3. Tests de trois modèles</b> .....	<b>13</b>
3.1. METHODE .....	13
3.2. RESULTATS .....	14
3.3. DISCUSSION.....	17
<b>4. Recommandations et propositions</b> .....	<b>18</b>
<b>5. Conclusion</b> .....	<b>20</b>
<b>6. Bibliographie</b> .....	<b>21</b>

## Liste des illustrations

Illustration 1 : extrait du Guide Eurachem CITAC « Quantifying Uncertainty in analytical measurement » (annexe E) : variation de l'incertitude en fonction du résultat. ....	10
Illustration 2 : modèles de variation de la fidélité $\sigma$ avec la concentration $c$ (d'après [8]). Les autres symboles sont des coefficients de régression des modèles. ....	11
Illustration 3 : résultats des tests de modélisation des incertitudes analytiques – Ecart absolu = incertitude modélisée (%) – incertitude estimée (%) – Ecart relatif = écart absolu en pourcentage de l'incertitude estimée. ....	15
Illustration 4 : représentation graphique des écarts relatifs du modèle aux valeurs estimées (en %) pour les trois niveaux de concentration (bleu : niveau bas ; rouge : niveau moyen et vert : niveau haut).....	16
Illustration 5 : proposition d'écart maximal absolu entre l'incertitude modélisée en % et l'incertitude estimée expérimentalement en %. ....	19

## Liste des annexes

Annexe 1 22

# 1. Introduction

La directive 2009/90/CE [1] dite « directive QAQC » établit des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux dans le cadre des programmes de surveillance de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (directive 2000/60/CE ou DCE) [2].

Parmi ces exigences, figure une exigence concernant l'incertitude d'analyse. Les laboratoires opérant dans le cadre de programmes de surveillance DCE doivent garantir une incertitude maximale de 50% (incertitude élargie  $k=2$ ) au niveau de la valeur seuil environnementale (NQE, norme de qualité environnementale par exemple pour les eaux de surface).

En France cette exigence a été traduite dans l'arrêté d'agrément des laboratoires (arrêté du 27 Octobre 2011 [3]). Les laboratoires agréés doivent assurer une incertitude maximale de 50% au niveau de 3 fois la limite de quantification mentionnée dans l'avis du 21 Janvier 2012 associé à l'arrêté agrément [4].

Pour les laboratoires accrédités, l'estimation de l'incertitude est une exigence. Ils doivent pouvoir fournir l'incertitude sur le résultat d'analyse dès lors qu'un client en fait la demande ou dès qu'un résultat d'analyse a vocation à être confronté à une valeur réglementaire. Pour les clients, l'incertitude de mesure est une information sur le niveau de confiance du résultat et devrait être prise en compte comme paramètre de décision.

Estimer une incertitude de mesure est un travail complexe qui nécessite très souvent l'acquisition de nombreuses données. Des documents normatifs donnent les principes et les méthodes permettant d'estimer ces incertitudes. Les plus notables dans le domaine de l'eau sont :

- NF EN ISO 11352 [5]
- GUM [6]
- Guide Eurachem [7]

Les laboratoires ont effectué ces dernières années de gros efforts afin d'estimer ces incertitudes sur de nombreux paramètres. Des évolutions normatives récentes et de nouveaux outils informatiques permettent aujourd'hui des estimations plus fiables des incertitudes. AQUAREF dans son programme d'actions aborde régulièrement les problématiques liées à une estimation fiable des incertitudes de mesures [12][13].

Il reste cependant une difficulté rarement ou très partiellement abordée dans les documents traitant de l'incertitude. Il s'agit de la détermination de l'incertitude à n'importe quel niveau de concentration du domaine d'application de la méthode. De façon générale en effet,

- sur un domaine d'application de la méthode, les laboratoires valident ou confirment leur méthode sur 2, 3 ou 4 niveaux de concentrations ;

- ils utilisent ces données pour évaluer les incertitudes à ces niveaux
- les laboratoires fournissent des résultats sur tout le domaine et ils sont donc besoin des incertitudes sur tout le domaine
- pour estimer ces incertitudes soit on augmente le nombre de niveau de validation/confirmation (difficile économiquement) ou bien il est nécessaire d'extrapoler entre les niveaux.

Cette question est d'autant plus pressante que pour justifier des critères d'agrément, le laboratoire doit pouvoir montrer qu'il respecte l'exigence relative à l'incertitude à des niveaux bien précis (mentionnés dans l'avis) pour lesquels il n'a pas obligatoirement acquis suffisamment de données. L'acquisition de nouvelles données pour ces niveaux est fortement consommatrice de temps et d'argent.

Par ailleurs, en raison de son impact potentiel sur le processus décisionnel, AQUAREF recommande qu'à court terme, les données acquises dans les programmes de surveillance soient accompagnées de façon systématique de leur incertitude de mesure. La question de la détermination de cette incertitude à tout niveau se pose donc aussi pour les programmes de surveillance.

Depuis la parution de l'arrêté agrément, de nombreuses sollicitations de laboratoires ont été faites auprès d'AQUAREF pour que des méthodologies répondant à ces questions soient proposées.

Ce rapport a été préparé dans le cadre du programme AQUAREF pour l'année 2013 et de la convention de partenariat ONEMA BRGM 2013-2015. Il a été rédigé avec la collaboration du LNE et de l'INERIS. Il a pour objectif de faire un inventaire non exhaustif des méthodes existantes dans la littérature pour réaliser une modélisation d'incertitudes sur l'ensemble du domaine d'application d'une méthode, de tester des modèles sur des exemples pris au sein des laboratoires AQUAREF et de faire un bilan de ces tests en proposant quelques règles pour le choix des modèles dans une application quotidienne par les laboratoires.

## **2. Modèles cités dans la littérature**

Ce chapitre propose une revue des documents normatifs ou techniques d'estimation des incertitudes afin de rechercher les éventuels modèles d'interpolation cités et il propose l'analyse d'une publication scientifique établissant un bilan des principaux modèles disponibles. Cette revue n'a pas l'objectif d'être exhaustive mais a choisi délibérément les modèles les plus courants et les plus simples à mettre en application.

## 2.1. DOCUMENTS NORMATIFS

### 2.1.1. Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure- GUM [6]

Ce document est la référence dans le domaine de la détermination de l'incertitude (concepts théoriques et pratiques) mais il ne donne pas de méthodes spécifiques pour interpoler des incertitudes à différents niveaux de concentration.

### 2.1.2. Norme NF ISO 11352 [5]

La norme internationale ISO 11352, publiée en juillet 2012, a été reprise en France en février 2013 (NF ISO 11352 –indice de classement NF T90-220). Cette norme spécifie un ensemble de modes opératoires visant à permettre aux laboratoires d'estimer l'incertitude de mesure de leurs résultats, au moyen d'une approche basée sur les résultats du contrôle qualité interne et/ou externe et sur des données de validation de méthode. Elle est structurée de manière à pouvoir être appliquée par des analystes qui n'ont pas de connaissances approfondies en métrologie ou en statistiques.

Cette norme récente devrait s'imposer rapidement dans les laboratoires français comme la référence pour l'estimation des incertitudes.

Cette norme se veut très pragmatique en utilisant les données déjà disponibles au laboratoire pour estimer l'incertitude de mesure. Elle ne propose cependant pas de méthodes d'interpolation à différents niveaux.

*« En général, l'incertitude de mesure est déterminée pour une matrice et une plage de concentration données. Dans certaines situations, une fonction d'interpolation peut être appliquée entre des plages de concentration différentes ».*

Cette norme fait simplement un renvoi au guide Eurachem (cf. §2.2).

### 2.1.3. Norme NF ISO 5725 [11]

Cette norme très utilisée dans le domaine de la statistique, fournit des méthodes pour la détermination de la reproductibilité et de la répétabilité des méthodes de mesure. Elle propose dans son paragraphe 7.5 des modèles de relation entre les valeurs de fidélité (s : répétabilité ou reproductibilité) et le niveau de concentration (c). Ces trois relations sont les suivantes :

- $s=b*c$  (linéaire)
- $s=a+b*c$  (linéaire avec ordonnée à l'origine)
- $s=K* c^d$  (exponentiel ou puissance)

a,b,K et d sont des constantes de modèle.

## 2.2. GUIDES TECHNIQUES

Le guide Eurachem CITAC « Quantifying uncertainty in analytical measurement » [7] n'a pas de statut normatif mais il est une référence pour de nombreux analystes pour l'estimation des incertitudes. Il propose notamment des exemples très concrets. Son élaboration collaborative au niveau européen permet également d'envisager une application dans un cadre réglementaire supra-national.

Le guide explique tout d'abord que dans de nombreux cas, l'incertitude varie avec le niveau de concentration de l'analyte. Dans ce cas, afin d'exprimer l'incertitude, l'analyste a plusieurs solutions :

- restreindre le domaine d'application de la méthode ou l'intervalle de validité d'incertitude à une gamme de concentration réduite.
- rendre une incertitude sous la forme d'une incertitude relative, après avoir vérifié que cette forme d'expression est valide sur le domaine d'application,
- calculer explicitement la relation de dépendance entre l'incertitude et la concentration ou recalculer l'incertitude à chaque résultat

NB : pour le deuxième point il y a lieu de vérifier que cette forme d'expression est valide sur tout le domaine d'application.

Ce guide propose dans son annexe E4 des pistes très précises concernant l'estimation d'incertitudes en fonction de la concentration.

Il rappelle qu'il est souvent observé que, sur une large gamme de concentration, les contributions dominantes pour l'estimation d'incertitude varient approximativement proportionnellement à la concentration de la substance à analyser :

$$u(x) = \alpha x.$$

Dans de tels cas, il est souvent judicieux de restituer les incertitudes sous la forme de coefficient de variation en %. Cette estimation serait alors constante sur l'intervalle considéré.

Lorsque l'incertitude n'est pas affectée par le niveau de concentration, par exemple à un niveau faible, ou lorsqu'un intervalle de niveau de concentration étroit est considéré, il est généralement plus judicieux de rendre une incertitude en valeur absolue.

Dans certains cas, les deux situations peuvent se produire (à la fois des effets constants et des effets proportionnels à la concentration). Le guide propose une approche pour ces cas.

L'expression mathématique proposée est la suivante :

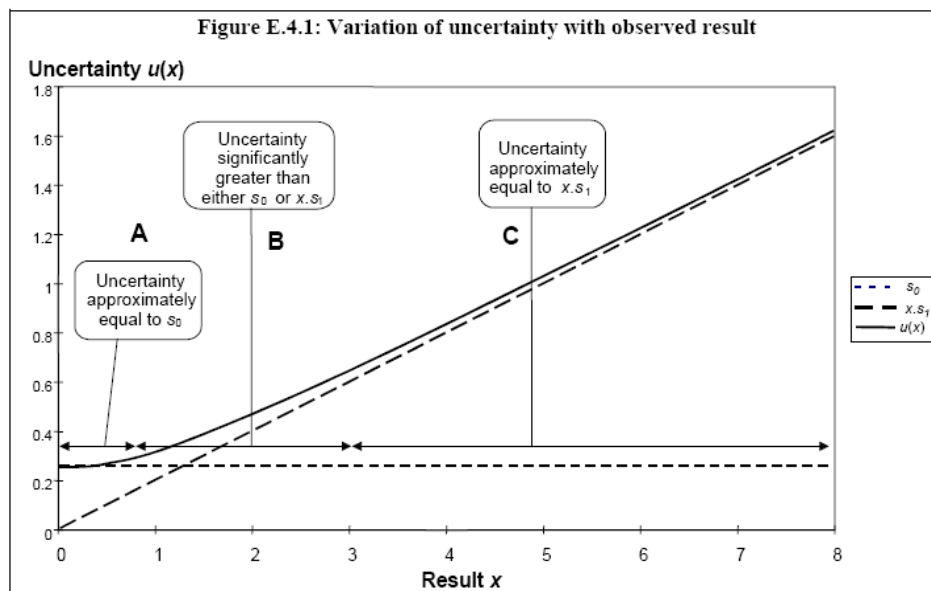
$$u(x) = \sqrt{s_0^2 + (x \cdot s_1)^2}$$

Où

- $u(x)$  est l'incertitude type (exprimée en écart-type) au niveau de la concentration  $x$
- $s_0$  représente une contribution constante à l'incertitude globale

- $s_1$  est une constante de proportionnalité traduisant la relation linéaire entre l'incertitude et la concentration sur une partie du domaine d'application.

L'Illustration 1 tirée du guide présente schématiquement la modélisation proposée.



*Illustration 1 : extrait du Guide Eurachem CITAC « Quantifying Uncertainty in analytical measurement » (annexe E) : variation de l'incertitude en fonction du résultat.*

Dans cet exemple, le domaine d'application de la méthode peut être décomposé en 3 régions :

- Région A : l'incertitude est dominée par le terme  $s_0$  et elle est relativement constante et proche de  $s_0$
- Région C : le terme  $x s_1$  domine. L'incertitude augmente linéairement avec la concentration  $x$  et elle est proche de  $x s_1$
- Région B : les deux termes contribuent de façon significative.

Afin de définir les constantes du modèle, le guide propose tout d'abord l'acquisition d'au moins 10 valeurs d'incertitude à 10 niveaux de concentration. Une régression linéaire portant sur les carrés des incertitudes et des concentrations permet d'estimer  $s_0$  et  $s_1$ . Les incertitudes peuvent ensuite être calculées pour n'importe quel niveau de concentration.

## 2.3. PUBLICATIONS

La seule publication que nous citerons est une publication récente qui répond parfaitement à l'objectif de ce rapport [8]. Cette publication fait tout d'abord une revue des principales méthodes de modélisation possible issues de la littérature (Illustration 2). Ces méthodes établissent un lien entre la fidélité et la concentration. La fidélité est très souvent la composante majeure de l'incertitude.



Modèle	Fonction
Linéaire avec ordonnée à l'origine	$\sigma = \sigma_0 + Kc$
Linéaire sans ordonnée à l'origine	$\sigma = Kc$
Exponentiel 1	$\sigma = qc^b$ ( $b < 1$ )
Exponentiel 2	$\sigma = 0,02c^{0,8495}$
Exponentiel 3	$\sigma = qc^{0,5}$
Variance	$\sigma^2 = \sigma_0^2 + K^2c^2$

*Illustration 2 : modèles de variation de la fidélité  $\sigma$  avec la concentration  $c$  (d'après [8]). Les autres symboles sont des coefficients de régression des modèles.*

Les auteurs utilisent ensuite des données de validation de méthodes (fidélité et biais) disponibles à 3 niveaux de concentration afin de déterminer les incertitudes de mesure ainsi que leur variabilité. La publication est illustrée par une application à une méthode d'analyse de métaux dans l'eau par absorption atomique avec four. Les données de validation disponibles sont nombreuses et sont issues de plan d'expérience permettant d'identifier les effets liés au temps, à l'opérateur et à la répétabilité analytique (ANOVA). Ces données de validation sont donc robustes.

Les données d'incertitude aux trois niveaux de concentration sont utilisées pour tester principalement les modèles « linéaire avec ordonnée à l'origine » et « variance ». Différentes méthodes de régression sont également testées pour déterminer les constantes des modèles (régression linéaire simple, régression pondérée et des méthodes de régression issues de statistiques « robustes »).

Les intervalles de confiance sur les incertitudes sont utilisés pour vérifier la qualité des modèles (le modèle doit fournir une évaluation concordante avec l'intervalle de confiance définie sur l'incertitude expérimentale).

Les auteurs concluent en rappelant que la modélisation des incertitudes est une tâche qui implique plusieurs aspects dont le choix du modèle, la méthode de régression permettant de calculer les paramètres de ce modèle, ainsi que l'attention particulière à porter aux données aberrantes. De nombreux modèles sont disponibles mais, selon les auteurs, le modèle choisi devrait être aussi simple que possible. Dans le cadre de cette publication, les deux modèles cités ci-dessus (« linéaire avec ordonnée à l'origine » et « variance ») ont été testés avec succès, permettant de rendre compte de façon satisfaisante des variations de l'incertitude avec la concentration. Peu de différences sont observées entre les deux modèles sur les exemples testés. La méthode de régression devrait également être une méthode simple de mise en œuvre. Même si certaines hypothèses statistiques ne sont pas respectées pour son application, la méthode des moindres carrés a donné de bons résultats. Les auteurs rappellent que les deux méthodes de régression linéaire testées (simple et pondérée) sont très sensibles aux valeurs aberrantes qui peuvent alors biaiser la modélisation. Dans ce cas, d'autres méthodes dites « robustes » peuvent être utilisées. Cependant ces méthodes sont souvent plus complexes et n'apportent pas toujours de réelles améliorations dans la prédiction.

En commentaire sur cette publication, on peut noter que les essais sont réalisés comme dans la suite de ce rapport à partir d'incertitudes déterminées expérimentalement à 3 niveaux de concentration sur le domaine d'application de la

méthode contrairement aux 10 niveaux mentionnés comme nécessaires dans la guide Eurachem [7]. Il faut aussi noter que dans la publication, les incertitudes sont issues de plans d'expérience réalisés avec de nombreuses données, ce qui a pour conséquence que les auteurs définissent un intervalle de confiance sur l'incertitude permettant ainsi de « valider » leur modèle. Ce type d'information n'est pour le moment qu'exceptionnellement disponible dans les laboratoires. Cette méthode n'a donc pas pu être utilisée dans la suite des travaux consignés dans ce rapport.

## 2.4. EXIGENCES RÉGLEMENTAIRES

Certains textes réglementaires fixent des limites supérieures concernant les incertitudes de mesures analytiques. La directive européenne 2009/90/CE [1] fixe une limite supérieure (50% pour l'incertitude élargie) au niveau de la valeur réglementaire à respecter pour la production de données dans le cadre de la surveillance de l'état des masses d'eau (norme de qualité environnementale). Dans ce cas, la concentration pour la valeur maximale d'incertitude est donc fixe.

Un texte de la commission, du domaine de la qualité des denrées alimentaires va plus loin en spécifiant une valeur maximale de l'incertitude en fonction de la concentration. Le modèle utilisé est un modèle de type « variance » prenant en compte la limite de détection de la méthode : le règlement n°836/2011 de la commission européenne du 19 août 2011 [9] concernant les méthodes d'analyse pour le contrôle officiel des teneurs en plomb, en cadmium, en mercure, en étain inorganique, en 3-MCPD et en benzo(a)pyrène dans les denrées alimentaires fixe l'incertitude maximale autorisée de la façon suivante :

$$Uf^2 = \left(\frac{LOD}{2}\right)^2 + \alpha^2 c^2$$

dans laquelle:

- $U_f$  est l'incertitude type de mesure maximale
- LOD est la limite de détection de la méthode; la LOD doit remplir les critères de performance énoncés dans le document.
- $c$  est la concentration présentant un intérêt
- $\alpha$  est un facteur numérique dépendant de la valeur de  $c$ . Dans le document, des valeurs de  $\alpha$  sont données qui imposent une incertitude maximale pour des concentrations éloignées de la limite de détection. Ces valeurs sont de l'ordre de 10 à 20% (élargies) en fonction des gammes de concentration présentant un intérêt.

Ce modèle est très proches du modèle intitulé « variance » dans le paragraphe 2.3.

## 3. Tests de trois modèles

### 3.1. METHODE

Parmi les modèles identifiés dans la littérature, nous en avons choisi 3, à la fois pour leur simplicité de mise en œuvre et car ils nous ont paru être les modèles les plus souvent utilisés.

Il s'agit des modèles suivant :

- « Linéaire » :  $u(C) = u_0 + Kc$
- « Variance »  $u(C)^2 = u_0^2 + K^2 c^2$
- « Puissance »  $u(C) = Kc^b$

$u(C)$  représente l'incertitude type en valeur absolue au niveau de la concentration  $C$ .  $u_0$ ,  $K$  et  $b$  sont des constantes des modèles.

Pour tester ces modèles sur des exemples concrets, le BRGM et l'INERIS ont proposé des jeux de données d'incertitudes provenant de méthodes développées ou implémentées dans leurs laboratoires. Les modèles ci-dessus ont été appliqués en utilisant un nombre minimal (3) de niveaux d'incertitude en fonction de la concentration afin de se mettre dans les conditions de la norme NFT90210 [10] qui impose pour la caractérisation de méthodes un minimum de 3 niveaux de concentrations. Les données relatives à l'application de cette norme sont très souvent utilisées dans les laboratoires pour estimer les incertitudes de mesure. Les modèles peuvent bien sûr être appliqués en utilisant des incertitudes estimées pour un nombre plus important de niveaux de concentration.

Sept jeux de données correspondant à sept paramètres et méthodes ont été fournis et ont été utilisés pour tester les modèles.

- Potentiométrie pour l'analyse du fluor
- GCMS (Chromatographie en phase gazeuse) pour l'analyse de l'endrine
- ICPAES (Spectrométrie d'émission atomique par ionisation plasma) pour l'analyse du plomb.
- GCMS pour l'analyse de l'éthylparaben
- LCMSMS (Chromatographie liquide-Spectrométrie de masse) pour l'analyse du léthoxychlore
- Spectrophotométrie pour l'analyse des phosphates
- ICPMS (Spectrométrie de masse par ionisation plasma) pour l'analyse du cadmium

Chaque jeu de donnée correspond, à trois niveaux de concentration pour lesquels les incertitudes de mesure ont été évaluées. Il est important de préciser que les exemples fournis ne se veulent en aucun cas représentatifs des méthodes citées. Il s'agit uniquement d'illustrer la modélisation à partir d'exemples « réels » présentant des caractéristiques diverses de variations de l'incertitude en fonction de la concentration.

Pour chaque exemple (paramètre/méthode), les constantes des 3 modèles ont été calculées. Les calculs ont été faits par régression linéaire pour une plus grande simplicité :

- Soit directement :  $u$  en fonction de  $C$  (« linéaire »)
- Soit à travers les carrés  $u^2$  et  $C^2$  (« variance »)
- Soit en utilisant les logarithmes  $\log u$  et  $\log C$  (« puissance »).

### 3.2. RESULTATS

Pour chaque jeu de données et pour chaque modèle, les incertitudes modélisées ont été calculées à différents niveaux de concentration et notamment aux niveaux de concentrations pour lesquels des incertitudes ont été évaluées expérimentalement (ce sont ces incertitudes qui ont servi à déterminer les constantes du modèle).

Pour comparer les modèles, les écarts absolus en % et les écarts relatifs entre l'incertitude modélisée et l'incertitude estimée au laboratoire ont été calculés.

Les données de départ et les graphes sont présentés en annexe.

L'Illustration 3 présente une synthèse des résultats avec pour chaque modèle :

- Les incertitudes expérimentales ( $k=2$ ) ayant servi à déterminer les modèles pour 3 niveaux de concentration
- Les écarts absolus entre l'incertitude modélisée et l'incertitude du laboratoire
- Les écarts relatifs (en %) entre l'incertitude modélisée et l'incertitude du laboratoire

Les écarts relatifs sont présentés graphiquement à l'Illustration 4.

Le type d'analyte ou l'unité de la concentration ne sont pas donnés car ils n'apportent aucune information indispensable dans le cadre de ce rapport. L'objectif est uniquement de proposer des exemples « réels » montrant des variations diverses de l'incertitude avec la concentration.

Méthode	Concentration	Incertitude estimée (%)	Incertitude modélisée (%) - Linéaire	Incertitude modélisée (%) - Variance	Incertitude modélisée (%) - Puissance	Ecart absolu (%) - Linéaire	Ecart absolu (%) - Variance	Ecart absolu (%) - Puissance	Ecart relatif (%) - Linéaire	Ecart relatif (%) - Variance	Ecart relatif (%) - Puissance
Potentiométrie	12,5	10,0	7,5	7,6	8,2	-2,5	-2,4	-1,7	-25	-24	-17
	40	4,2	5,1	4,7	5,9	0,9	0,5	1,7	21	11	39
	200	4,3	4,3	4,3	3,7	0,0	0,0	-0,6	-1	0	-13
GCMS 1	0,0140	60,9	52,0	53,6	50,9	-8,9	-7,3	-10,0	-15	-12	-16
	0,022	31,6	37,9	36,7	39,9	6,3	5,1	8,3	20	16	26
	0,097	18,9	18,8	18,9	17,9	-0,1	0,0	-1,0	-1	0	-5
ICPAES	219	17,5	18,8	28,1	17,6	1,3	10,6	0,1	8	61	0
	1910	17,4	17,2	17,2	17,3	-0,2	-0,2	-0,1	-1	-1	-1
	6500	17,0	17,0	17,0	17,1	0,0	0,0	0,1	0	0	0
GCMS2	5	10,5	19,1	28,2	11,9	8,6	17,6	1,4	81	168	13
	20	10,8	7,9	8,4	8,2	-2,9	-2,5	-2,7	-27	-23	-25
	60	5,1	5,4	5,2	6,0	0,3	0,1	0,9	5	1	17
LCMSMS	5	24,2	36,9	50,8	26,3	12,7	26,6	2,1	52	110	9
	20	19,4	15,0	15,4	16,1	-4,4	-4,0	-3,3	-22	-21	-17
	60	9,8	10,2	9,9	10,9	0,4	0,1	1,1	4	1	11
Spectrophotométrie	0,1	18,5	28,0	37,0	20,0	9,5	18,5	1,5	51	100	8
	0,5	10,7	8,0	8,0	9,0	-2,7	-2,7	-1,7	-25	-25	-16
	2	4,5	5,0	5,0	5,0	0,5	0,5	0,5	11	11	11
ICPMS	10	26,0	52,5	108,2	26,9	26,5	82,2	0,9	102	316	3
	50	20,6	17,3	17,6	18,9	-3,3	-3,0	-1,7	-16	-15	-8
	100	14,1	14,2	14,1	14,8	0,1	0,0	0,7	1	0	5

Illustration 3 : résultats des tests de modélisation des incertitudes analytiques – Ecart absolu = incertitude modélisée (%) – incertitude estimée (%) – Ecart relatif = écart absolu en pourcentage de l'incertitude estimée.

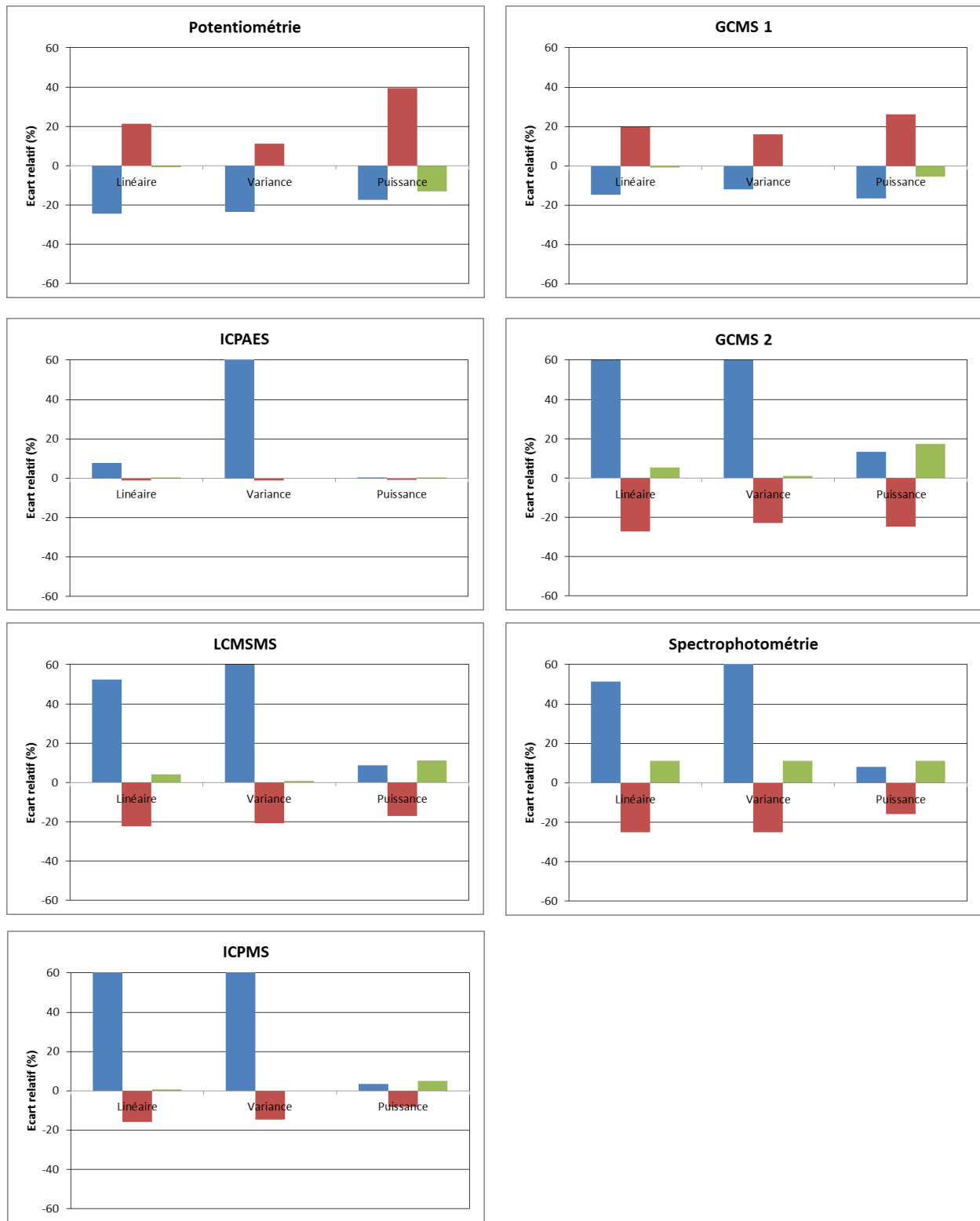


Illustration 4 : représentation graphique des écarts relatifs du modèle aux valeurs estimées (en %) pour les trois niveaux de concentration (bleu : niveau bas ; rouge : niveau moyen et vert : niveau haut)

### 3.3. DISCUSSION

Les résultats montrent qu'aucun modèle n'est « idéal » : il n'existe pas de modèle qui permette, de façon systématique, de rendre mieux compte que les deux autres des variations d'incertitude. Ainsi, sur la base des exemples testés, un type de modèle est meilleur qu'un autre en fonction de l'analyte et/ou de la méthode considérés. De façon prévisible, aucun modèle ne surestime ou sous-estime de façon systématique les incertitudes expérimentales étant donné le type de régression utilisée.

Les graphes montrent que le modèle « puissance » semble donner en moyenne les meilleurs résultats, en tout cas les moins fortement biaisés pour certaines situations. Les écarts relatifs observés sont toujours inférieurs à 20% sauf dans trois cas (potentiométrie 39%, GCMS1 26% et GCMS 2 -25%). Ce modèle semble le plus adapté pour reproduire « en toute circonstance » les incertitudes estimées. A noter que ces écarts relatifs importants dans certains cas (39%) ne sont en fait que peu importants en valeur absolue (1.7%) et pourrait être accepté en fonction de critères fixés (cf §4).

Au contraire, le modèle « variance » montre sur les exemples testés, des écarts parfois très importants entre les valeurs établies par le laboratoire et celles obtenues au travers du modèle (GCMS2, LCMSMS, spectrophotométrie, ICPMS). Cependant, ces écarts importants semblent souvent le fait, soit de résultats « anormaux » ou « particuliers » dans l'évolution des incertitudes avec la concentration (GCMS 2), soit de données expérimentales n'incluant pas de concentrations suffisamment proches des limites de quantification (ICPAES, GCMS2, ...). Il semble important pour une bonne application de ce modèle, parfois reconnu comme un des plus adapté d'un point de vue théorique, de bien décrire la partie inférieure de la courbe avec les données expérimentales (niveaux 1 et 2 suffisamment proches des limites de quantification de la méthode).

Il faut préciser que pour certains exemples, les données d'incertitude estimées au laboratoire le sont à partir uniquement de données de validation initiale de la méthode acquises sur des durées courtes et donc, sans évaluation des performances dans le temps. La robustesse de ces données est donc limitée. D'autres données acquises dans la durée permettraient sans doute d'affiner les estimations d'incertitude pour chaque niveau et conduiraient peut-être à modifier les résultats pour les 3 modèles testés. Dans certains cas, il n'est donc pas exclu que certains modèles considérés comme moins bons car présentant des écarts importants avec les données expérimentales, soient en fait plus proches de l'évolution réelle de l'incertitude avec la concentration.

Le modèle linéaire donne des résultats intermédiaires entre les deux modèles cités précédemment.

De façon quasi systématique, les modèles rendent toujours très bien compte de la situation pour les niveaux « haut » et par contre, présentent les biais les plus importants aux niveaux bas ou intermédiaires.

## 4. Recommandations et propositions

En préambule, nous rappelons ici qu'AQUAREF recommande qu'à court terme, les résultats de surveillance environnementale soient systématiquement accompagnés de leur incertitude élargie ( $k=2$ ), incertitude estimée au niveau du résultat, ce qui implique de disposer de moyens de modélisation de l'incertitude à tous niveaux.

Dans le cadre de ce rapport, différents modèles et méthodes ont été cités et testés mais cela n'exclut pas que d'autres méthodes de modélisation des incertitudes puissent s'appliquer. Il est donc également nécessaire, outre les tests sur les modèles, de réfléchir aux critères objectifs de choix d'un modèle. Cet exercice est délicat. Seules quelques recommandations générales sont proposées ci-après. Ces propositions devront être largement discutées avec les laboratoires, si besoin dans le cadre des commissions de normalisation, afin de vérifier leur pertinence dans une application quotidienne.

- Pas de sous-estimation systématique de l'incertitude modélisée par rapport aux incertitudes expérimentales utilisées pour établir le modèle. Ceci ne semble pas pouvoir se produire à partir des modèles et de la méthodologie proposée dans ce rapport. D'autres méthodes pourraient conduire à ce type d'inconvénient.
- Pas de modélisation en dehors de la plage de concentration pour laquelle une incertitude expérimentale est disponible.
- Des écarts maximum admissibles entre l'incertitude estimée et l'incertitude modélisée devraient être fixés. Dans le cadre de ce rapport, des propositions sont faites dans l'illustration 5. Ces propositions sont faites de façon empirique en utilisant les données de ce rapport (modélisation des écarts observés pour la fonction « puissance » par une fonction polynomiale d'ordre 2 et ajustement du facteur constant du modèle). Elles ne s'appliquent pas pour des incertitudes inférieures à 5%.



Incertitude expérimentale (k=2 en %)	Ecart maximal admissible proposé (écart absolu en %)
5	2,1
10	2,3
15	2,7
20	3,2
25	3,8
30	4,6
35	5,4
40	6,4
45	7,4
50	8,6
55	9,9
60	11,4

*Illustration 5 : proposition d'écart maximal absolu entre l'incertitude modélisée en % et l'incertitude estimée expérimentalement en %.*

En utilisant les données de ce tableau, pour le modèle puissance, et pour les 7 exemples proposés et les 3 niveaux de concentration, seuls 3 cas seraient rejetés.

- GCMS1 : incertitude estimée : 31.6% (2ème niveau de concentration) et écart au modèle : 8.3% (écart maximal proposé : 5%)
- GCMS2 : incertitude estimée : 10.8% (2ème niveau de concentration) et écart au modèle 2.7% (écart maximal proposé : 2.3%)
- LCMSMS : incertitude estimée : 19.4% (2ème niveau de concentration) et écart au modèle : 3.3% (écart maximal proposé : 3.2%)

Notamment dans le dernier cas, la règle de décision semble sévère mais il s'agit du seul cas rejeté pour des incertitudes autour de 20% avec le modèle « puissance ». De façon générale, ces critères valident une très grande partie des résultats obtenus dans ce rapport et mettent bien en évidence de grosses anomalies des modèles ou des données expérimentales.

Les valeurs d'acceptation (Illustration 5) sont proposées de façon très empirique sur la base des observations faites dans le rapport. Il s'avère qu'elles correspondent grossièrement à des acceptations de l'ordre de  $\pm 20\%$  (relatif) autour de l'incertitude expérimentale lorsque celle-ci est supérieure à 10%. En dessous, les acceptations sont de l'ordre de  $\pm 2\%$  en absolu autour de l'incertitude expérimentale. Ces règles plus simples pourraient également être proposées comme critères de validation.

## 5. Conclusion

L'objectif principal de ce travail était de proposer des modèles mathématiques destinés à estimer des incertitudes à tout niveau de concentration du domaine d'application d'une méthode d'analyse. Ces incertitudes sont à l'heure actuelle très souvent estimées à quelques (3-4) niveaux de concentration (limite de quantification, valeurs réglementaires, niveau haut du domaine, ...).

De nombreux modèles existent dans la littérature mais ils ne sont pas tous faciles d'utilisation, et la sélection d'un modèle n'obéit actuellement à aucune recommandation dans le domaine de l'analyse chimique. Les trois principaux modèles retenus dans le cadre de ce rapport sont les modèles dits « linéaire », « variance » et « puissance ».

Ces trois modèles ont été testés à partir de données d'incertitudes disponibles dans les laboratoires du BRGM et de l'INERIS.

Les tests ont montré qu'aucun modèle n'était universel et permettait de modéliser systématiquement de façon « correcte » toutes les situations.

Le modèle « puissance » semble celui qui permet de s'adapter au mieux à la plupart des situations.

Le modèle « variance » est celui qui, dans les exemples considérés, présente les écarts les plus importants avec les données du laboratoire. Mais ce modèle pourrait être le plus adapté à des cas considérés comme idéaux, c'est-à-dire pour lesquels les incertitudes expérimentales seraient robustes, c'est-à-dire basées sur un grand nombre de données expérimentales notamment aux faibles niveaux de concentration.

D'autres méthodes d'interpolation sont possibles. Il est donc important de fixer des critères objectifs qui permettent de conclure sur la qualité du modèle. Des recommandations sont proposées dans le cadre de ce rapport. Elles consistent principalement à :

- exclure toute modélisation en dehors de la plage de concentration pour laquelle des incertitudes expérimentales sont disponibles
- fixer des écarts maximaux entre l'incertitude modélisée et l'incertitude expérimentale. Ces écarts sont proposés dans ce rapport par exemple pour les analyses effectuées dans le cadre de l'agrément des laboratoires pour le ministère de l'environnement. Ils n'ont pas vocation à être pertinents pour d'autres domaines analytiques.

## 6. Bibliographie

[1] Directive 2009/90/CE : directive établissant, suivant la Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des masses d'eau.

[2] Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE.

[3] Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement

[4] Avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques – 21/01/2012

[5] NF EN ISO 11352 (T90-220): Qualité de l'eau - Détermination de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation.

[6] NF ENV 13005 (1999) : Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure

[7] Guide EURACHEM / CITAC : quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, deuxième édition (2e projet), QUAM:2000

[8] Jimenez-Chacon, M. Alvarez-Prieto - « Modelling Uncertainty in a concentration range » (2009), Accred Qual Assur,14,15-27.

[9] Règlement (UE) n°836/2011 de la commission du 19 août 2011 modifiant le règlement (CE) n°333/2007 portant fixation des modes de prélèvement d'échantillons et des méthodes d'analyse pour le contrôle officiel des teneurs en plomb, en cadmium, en mercure, en étain inorganique, en 3-MCPD et en benzo(a)pyrène dans les denrées alimentaires

[10] NF T90-210 (2009) - Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire, AFNOR

[11] NF ISO 5725 (2004) – Application de la statistique – Exactitude des résultats et méthodes de mesure, AFNOR

[12] J.Cabillic- G.Labarraque– Estimation des incertitudes selon la norme NF ISO 11352– Note d'application sur le logiciel Mukit, AQUAREF 2013 – 27 pages.

[13] JP Ghestem, C Margoum, C Brach Papa, A Papin – Note sur la détermination de l'incertitude pour des analyses de polluants organiques avec et sans prise en compte du rendement d'extraction– Rapport AQUAREF 2011 – 14 pages

## Annexe 1

Cette annexe présente 7 exemples de modélisation d'incertitudes effectués à partir de données issues des laboratoires du BRGM et de l'INERIS.

Le type d'analyte, ainsi que les unités des concentrations ne sont pas mentionnés car ils n'ont pas intérêt dans ce rapport.

Le tableau présente les concentrations de l'analyse ainsi que les incertitudes élargies en valeur absolue dans la même unité que les concentrations et en valeur relative (%).

Pour chaque analyte, les 3 graphes de gauche représentent, pour chaque modèle (cf corps du rapport) l'incertitude en fonction de la concentration.

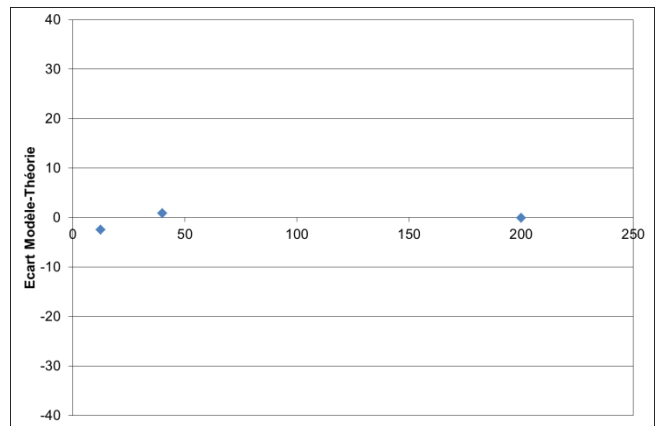
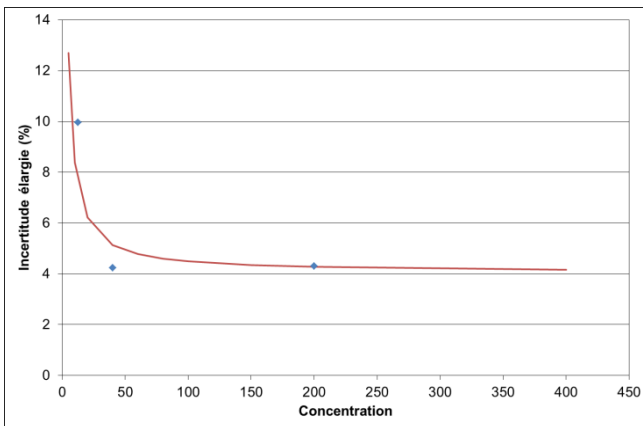
- Les points bleus sont les incertitudes réelles
- Les traits représentent l'incertitude modélisée (attention : sur le graphique le tracé est réalisé par intervalle et ne représente donc pas strictement à chaque niveau, les incertitudes estimées par le modèle).

Pour chaque analyte, les 3 graphes de droite représentent l'écart absolu (en %) entre l'incertitude relative modélisée et l'incertitude relative évaluée au laboratoire.

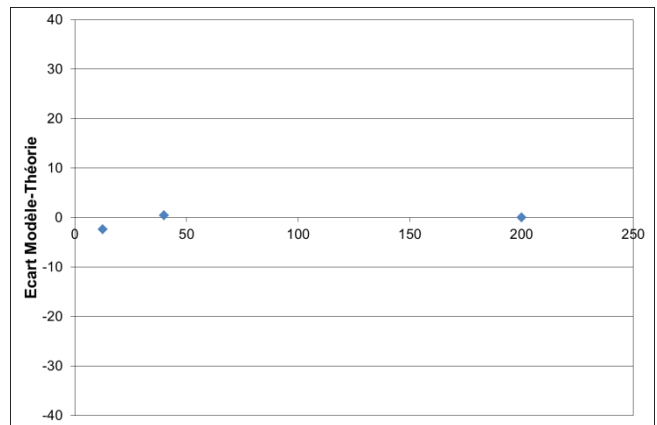
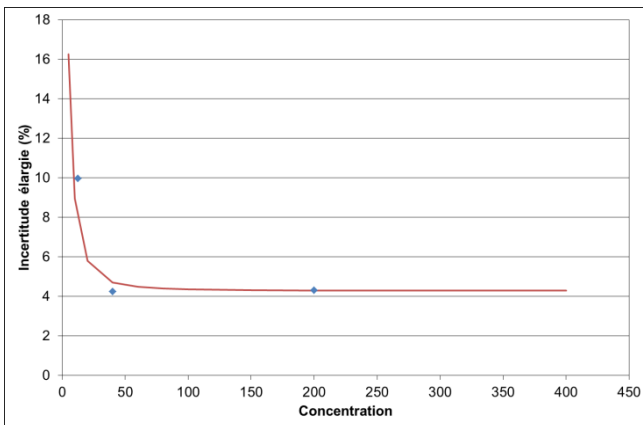
# Potentiométrie

Incertitudes calculées			
Concentration	Incertitude absolue élargie	Incertitude relative élargie (%)	
12,5	1,2	10,0	
40	1,7	4,2	
200	8,6	4,3	

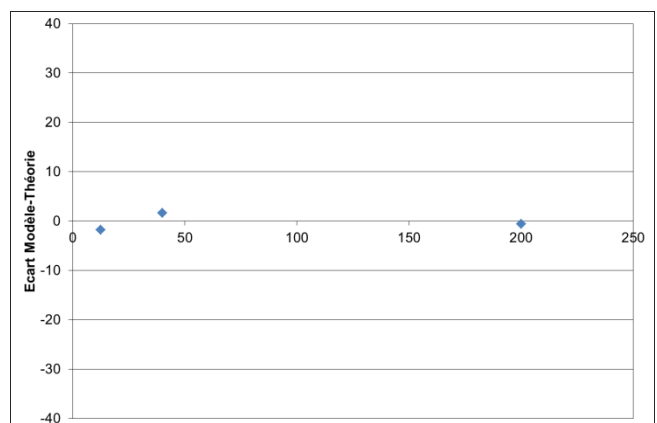
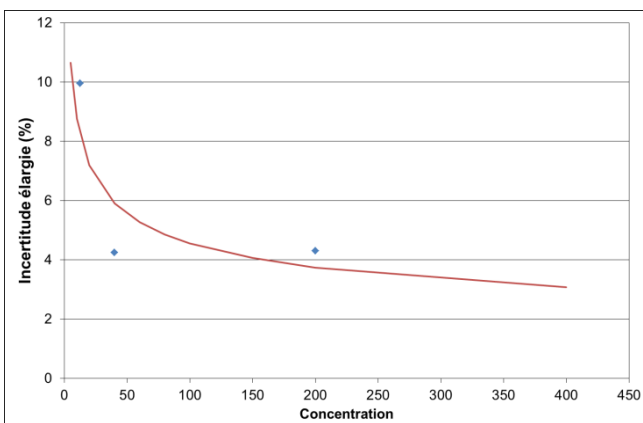
## Modèle Linéaire



## Modèle Variance



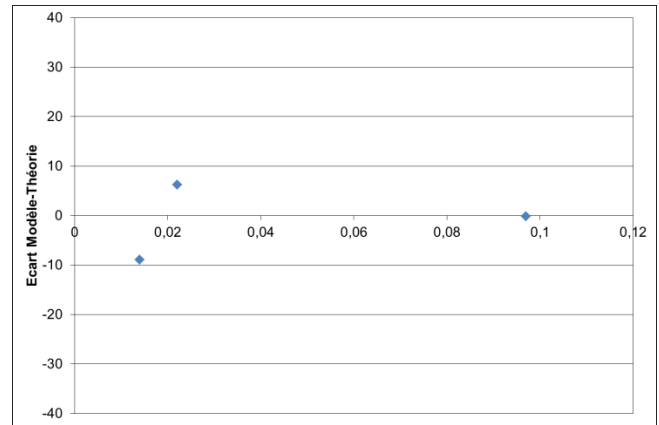
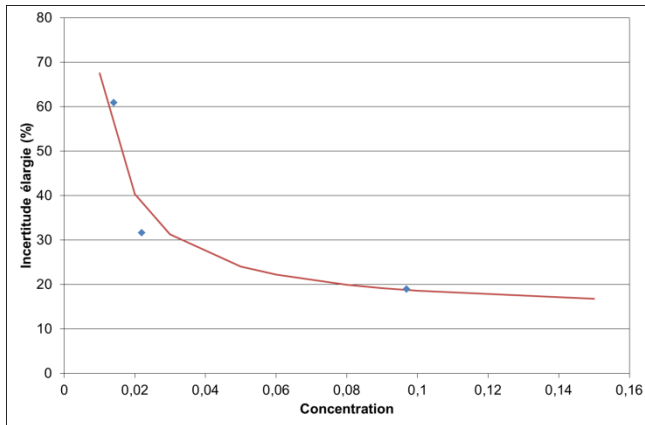
## Modèle Puissance



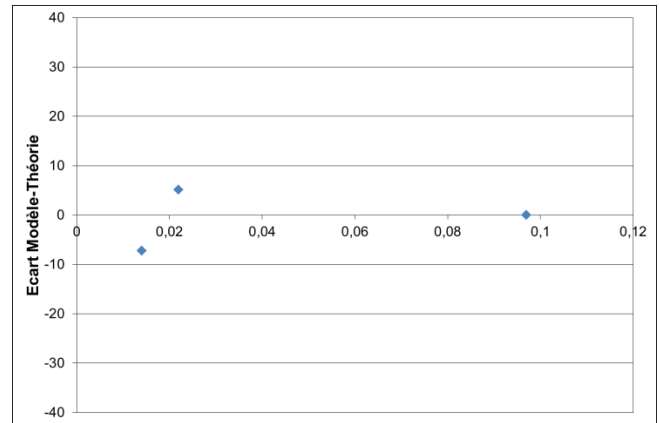
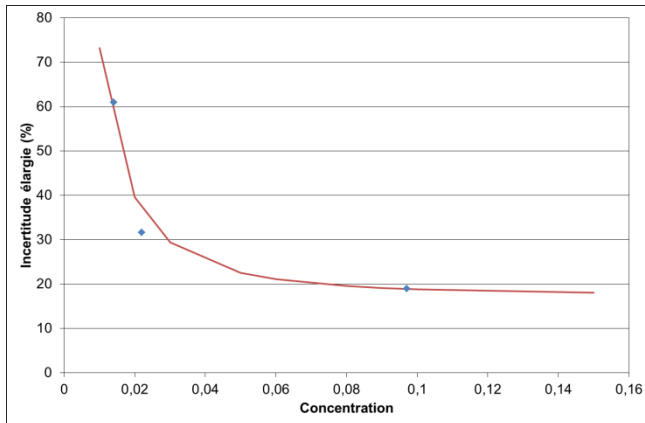
# GCMS 1

Incertitudes calculées		
Concentration	Incertitude absolue élargie	Incertitude relative élargie (%)
0,014	0,00853	60,9
0,022	0,00695	31,6
0,097	0,01833	18,9

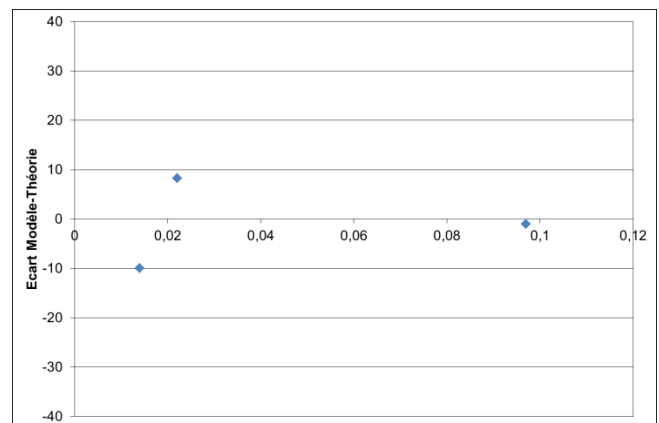
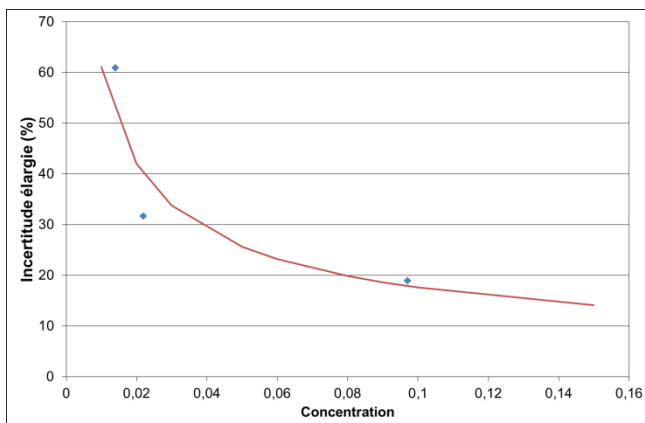
## Modèle Linéaire



## Modèle Variance



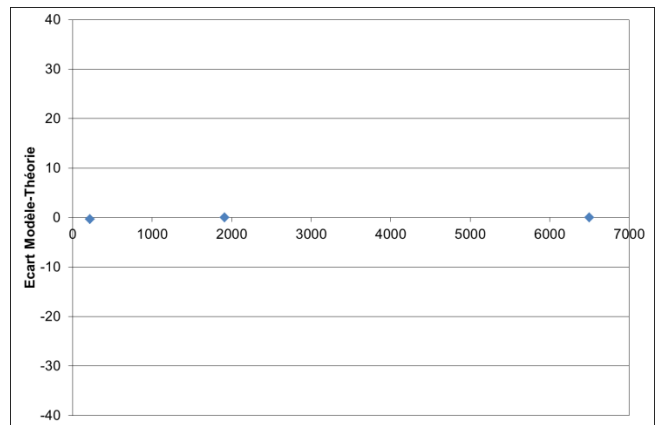
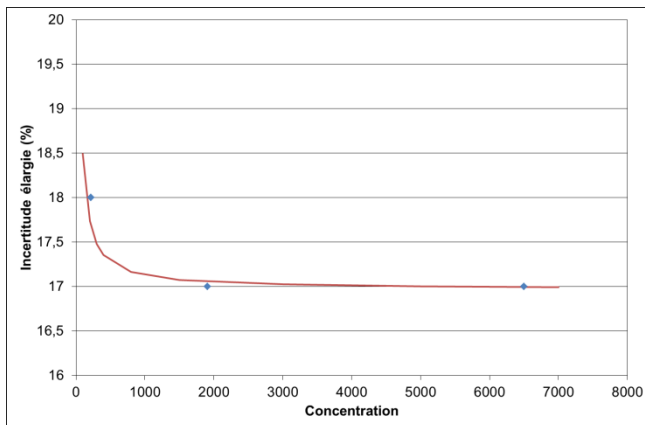
## Modèle Puissance



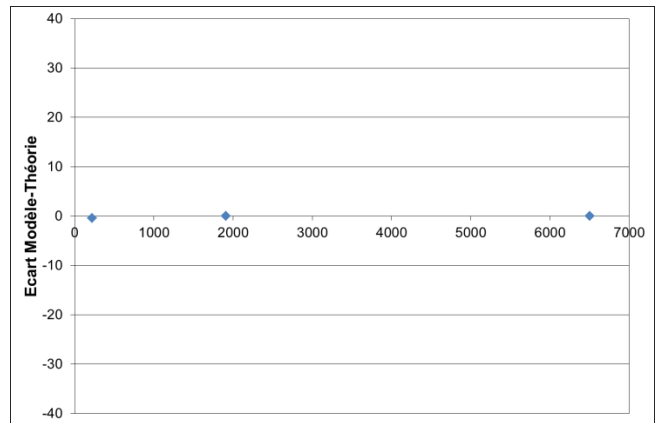
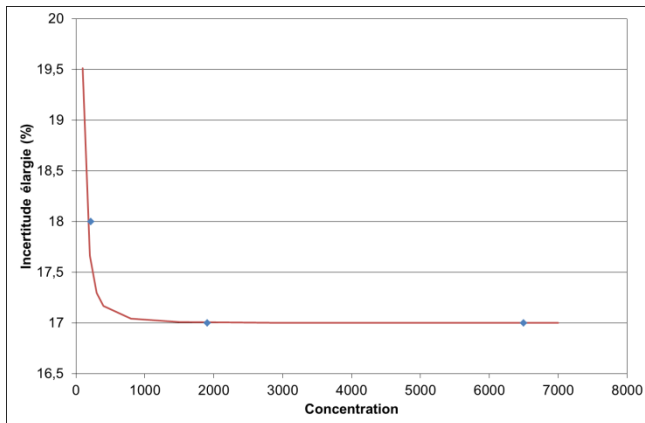
# ICPAES

Incertitudes calculées		
Concentration	Incertitude absolue élargie	Incertitude relative élargie (%)
219	39,4	17,5
1910	324,7	17,4
6500	1105	17,0

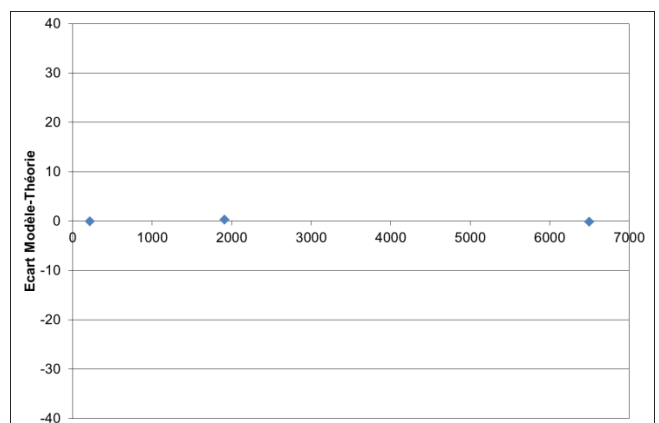
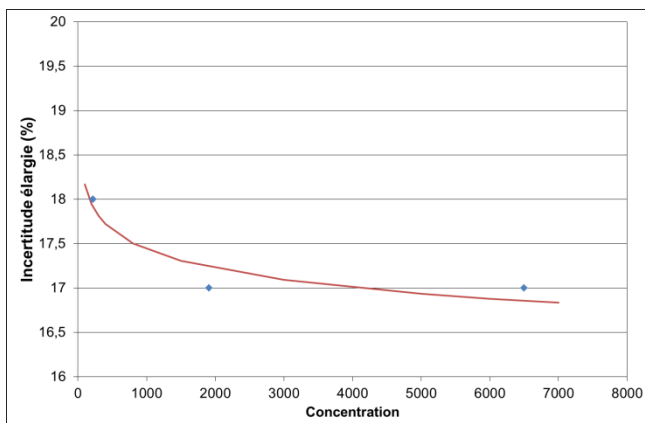
## Modèle Linéaire



## Modèle Variance



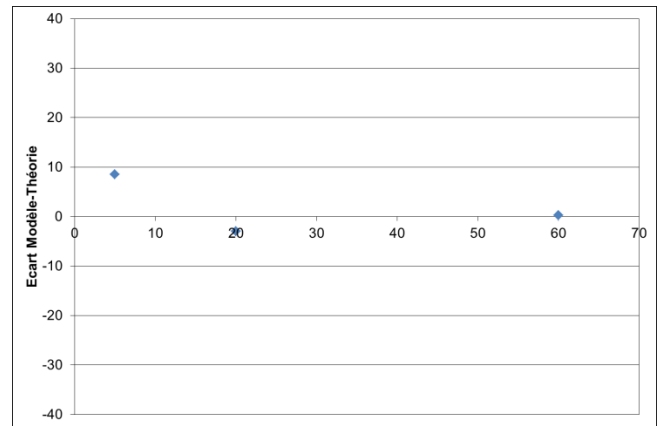
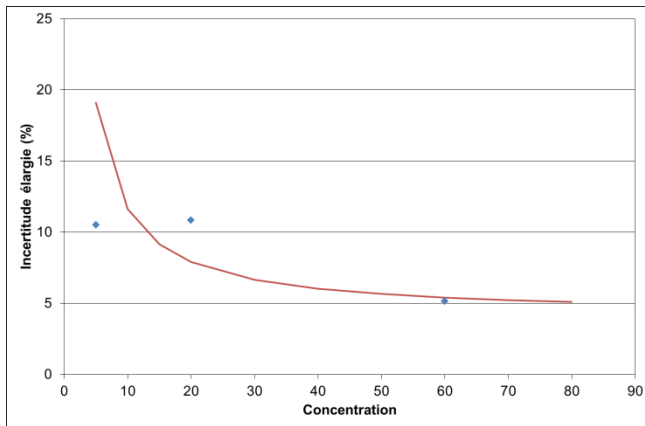
## Modèle Puissance



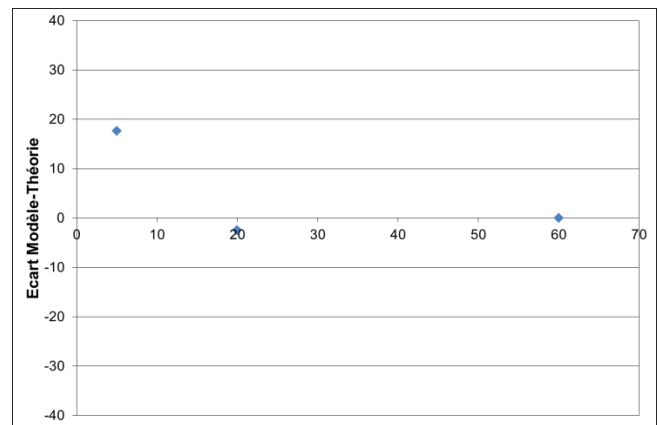
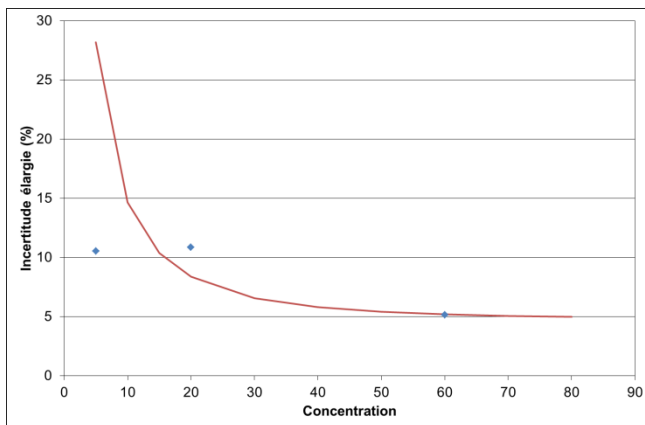
## GCMS 2

Incertitudes calculées		
Concentration	Incertitude absolue élargie	Incertitude relative élargie (%)
5	0,526	10,5
20	2,168	10,8
60	3,084	5,1

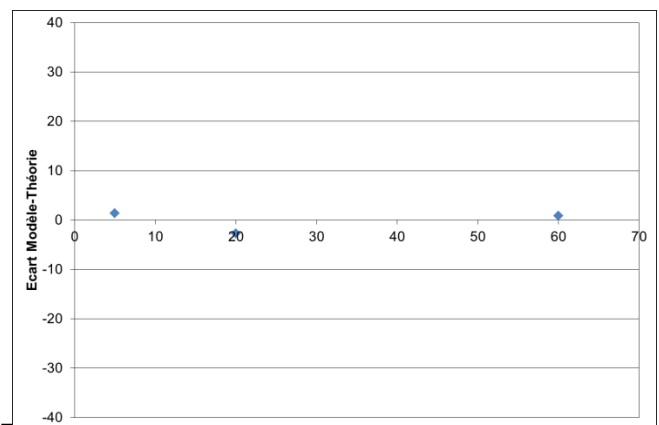
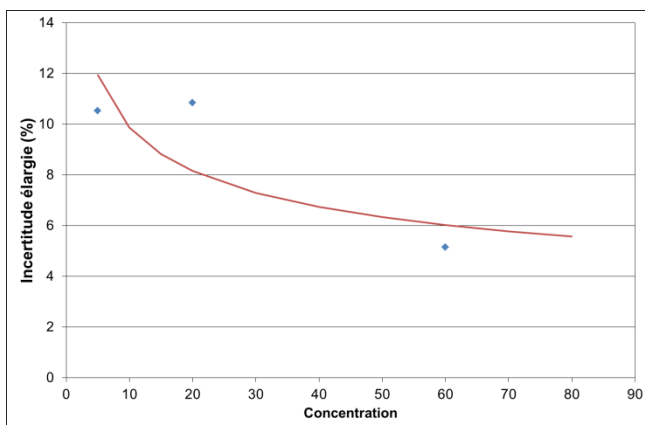
### Modèle Linéaire



### Modèle Variance



### Modèle Puissance

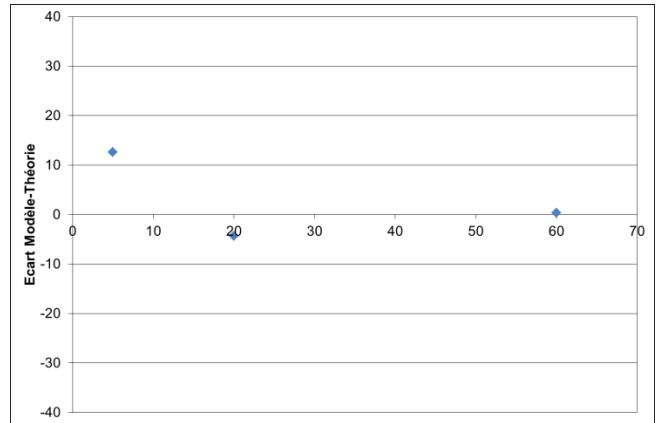
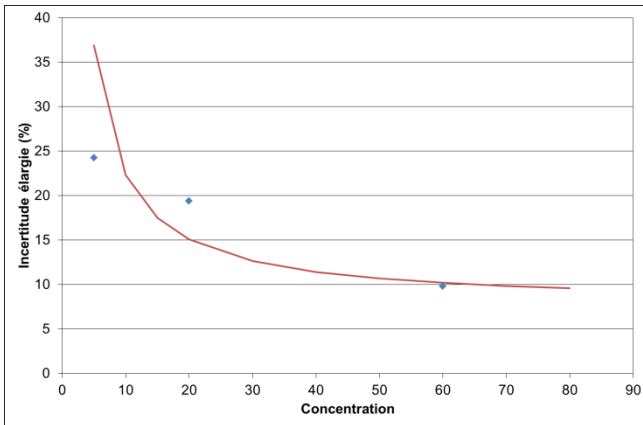




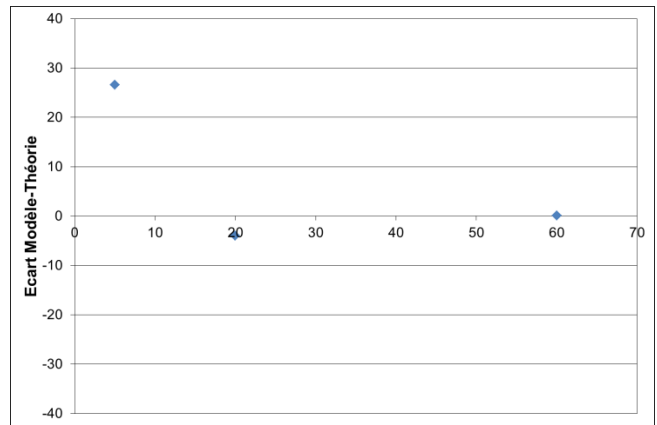
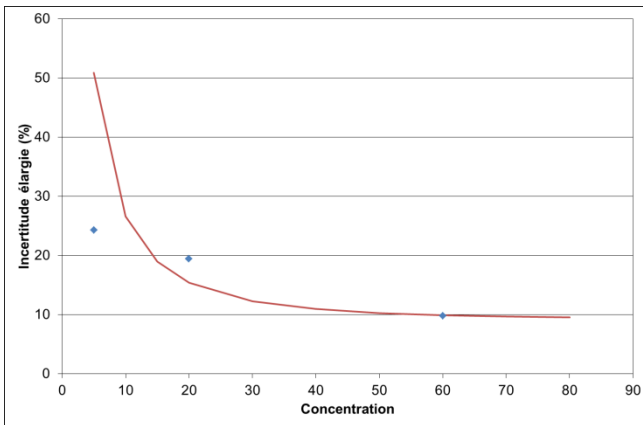
# LCMSMS

Incertitudes calculées		
Concentration	Incertitude absolue élargie	Incertitude relative élargie (%)
5	1,21	24,2
20	3,88	19,4
60	5,88	9,8

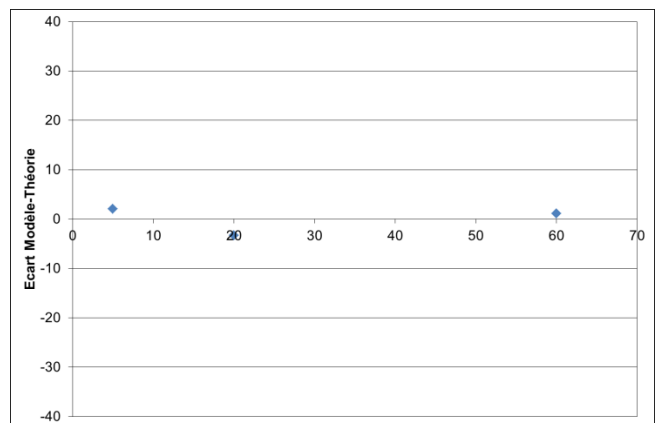
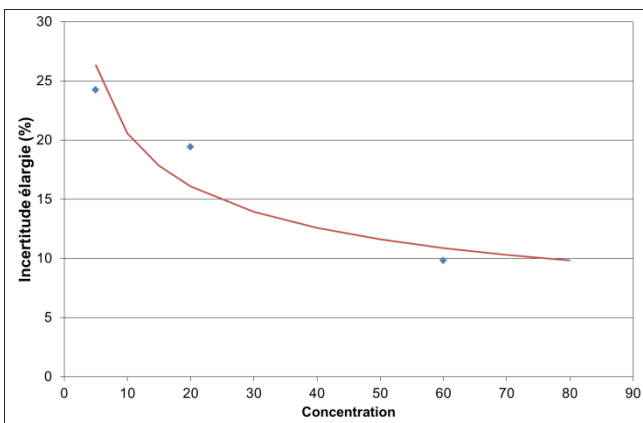
## Modèle Linéaire



## Modèle Variance



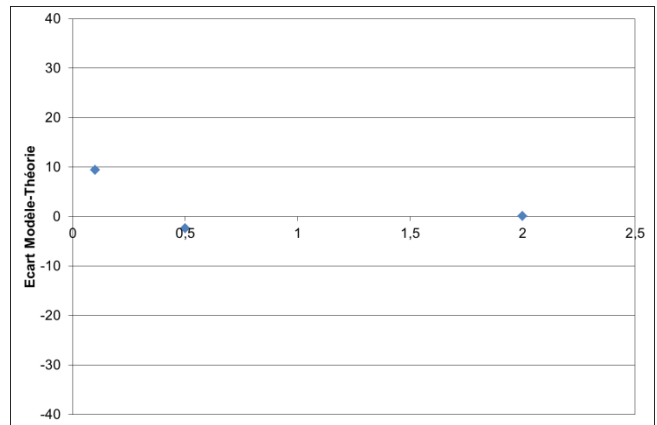
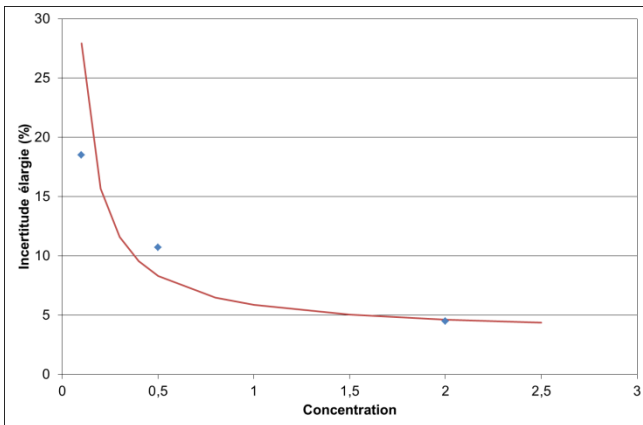
## Modèle Puissance



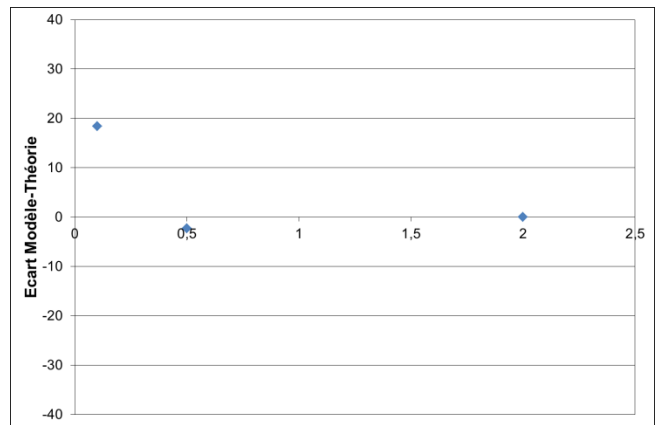
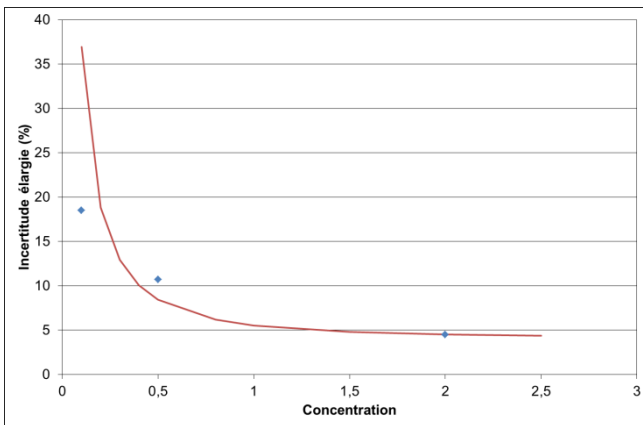
# Spectrophotométrie

Incertitudes calculées		
Concentration	Incertitude absolue élargie	Incertitude relative élargie (%)
0,1	0,0185	18,5
0,5	0,0535	10,7
2	0,0900	4,5

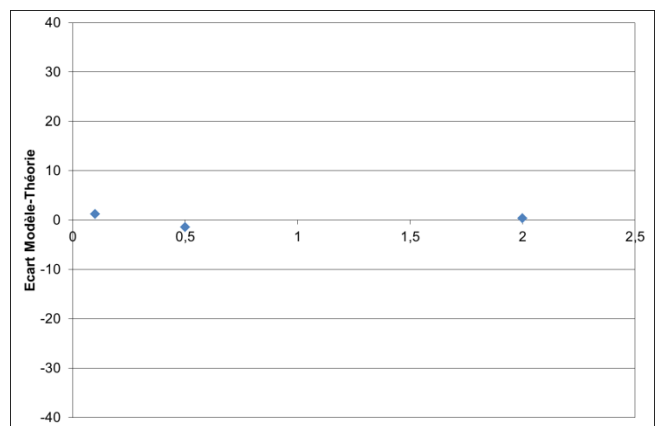
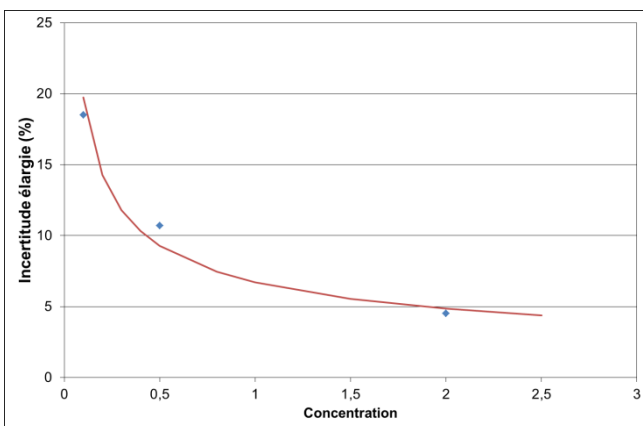
## Modèle Linéaire



## Modèle Variance



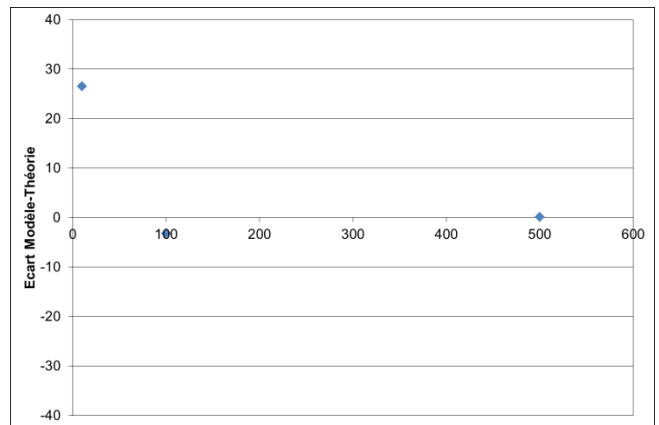
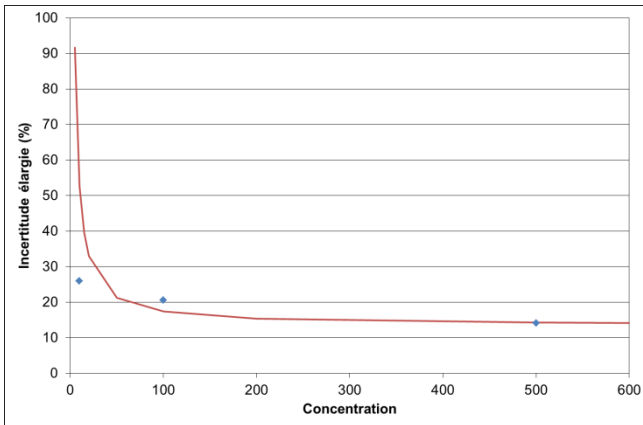
## Modèle Puissance



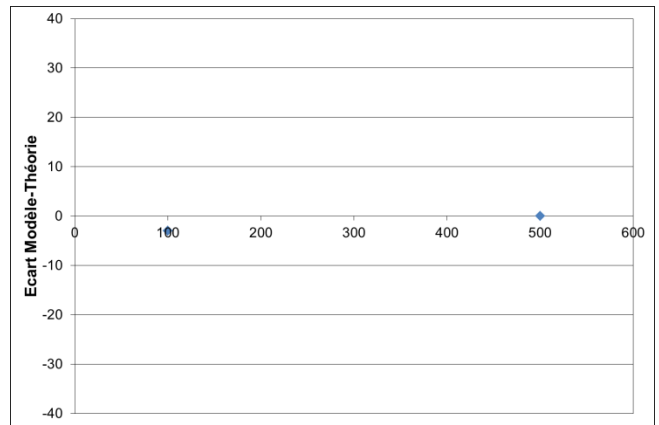
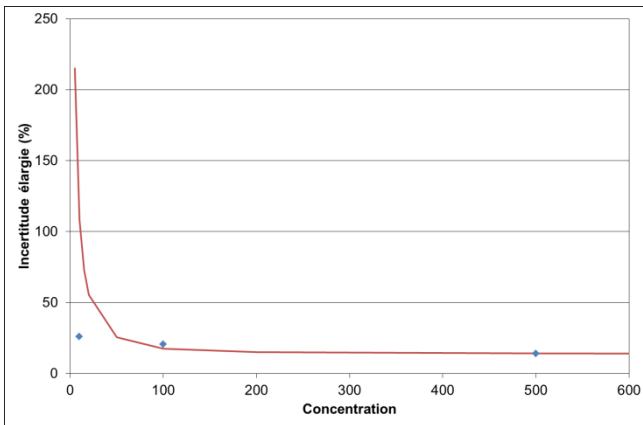
# ICPMS

Incertitudes calculées		
Concentration	Incertitude absolue élargie	Incertitude relative élargie (%)
10	2,6	26,0
100	20,6	20,6
500	70,5	14,1

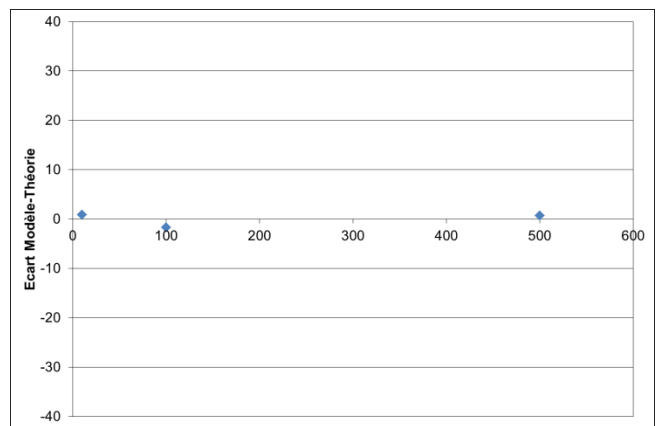
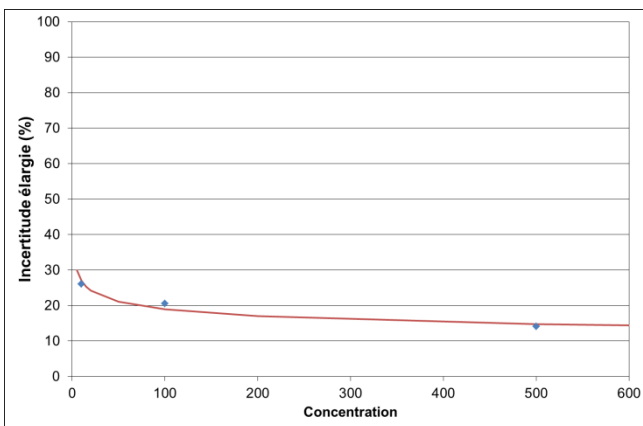
## Modèle Linéaire



## Modèle Variance



## Modèle Puissance





Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

**Centre scientifique et technique  
Direction des laboratoires**

3, avenue Claude-Guillemin  
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34