

NOTE SUR LA DÉTERMINATION DE L'INCERTITUDE POUR DES ANALYSES DE POLLUANTS ORGANIQUES AVEC ET SANS PRISE EN COMPTE DU RENDEMENT D'EXTRACTION

IA03 - Qualité des données

JP GHESTEM

Avec la collaboration de C MARGOUM (Cemagref/Irstea), A
PAPIN (INERIS), et C BRACH PAPA (IFREMER)
Décembre 2011

Programme scientifique et technique
Année 2011

Document final

En partenariat avec



Avec l'approbation et le soutien 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 2011.

Auteur (s) :
Jean Philippe GHESTEM
BRGM- Service Métrologie Monitoring Analyse
jp.ghestem@brgm.fr

Vérification du document :

Laurence AMALRIC
BRGM- Service Métrologie Monitoring Analyse
l.amalric@brgm.fr

Marie Pierre STRUB
INERIS
Marie-Pierre.STRUB@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Christian Jourdan, DCIE, ONEMA, c.jourdan@onema.fr

Etablissement : Jean Philippe GHESTEM, BRGM- Service Métrologie Monitoring Analyse,
jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document : JP GHESTEM, C MARGOUM, C BRACH PAPA, A PAPIN - NOTE SUR LA DETERMINATION DE L'INCERTITUDE POUR DES ANALYSES DE POLLUANTS ORGANIQUES AVEC ET SANS PRISE EN COMPTE DU RENDEMENT D'EXTRACTION - Rapport AQUAREF 2011 - 14 pages

Droits d'usage :	<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>

1. DONNÉES	8
2. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SELON LE PROJET ISO/FDIS 11352	10
2.1 Hypothèse d'un seul matériau considéré comme matériau de référence (§8.3.2 ISO/FDIS 11352)	10
2.2 Hypothèse d'échantillons différents analysés en double dans chaque série (§8.3.4 ISO/FDIS- 11352)	13
3. CONCLUSION.....	15
4. BIBLIOGRAPHIE.....	15

TITRE : NOTE SUR LA DETERMINATION DE L'INCERTITUDE POUR DES ANALYSES DE POLLUANTS ORGANIQUES AVEC ET SANS PRISE EN COMPTE DU RENDEMENT D'EXTRACTION
AUTEUR(S) : GHESTEM JP, C MARGOUM, C BRACH PAPA, A PAPIN

RESUMÉ

Cette note synthétique propose des estimations d'incertitude basées à la fois sur les principes du projet de norme ISO/FDIS 11352 (Determination of measurement uncertainty based on validation data) et sur des données issues des plans d'essais de la norme française NF T90-210 (Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire). En particulier, elle s'intéresse aux effets sur l'estimation des incertitudes de mesure des pratiques des laboratoires concernant la prise en compte ou pas du rendement d'extraction dans les résultats d'analyse.

Le rendement d'extraction est un des éléments importants de l'évaluation du biais d'une méthode. Le projet de norme ISO/FDIS 11352 met fortement l'accent sur l'estimation de l'incertitude liée au biais d'une méthode.

Les données traitées dans cette note illustrent la possible augmentation forte de l'incertitude, lorsque les résultats ne sont pas corrigés du rendement d'extraction. Ce constat tout à fait prévisible n'est cependant pas toujours révélé par l'application de la norme française XP T90-220. Quelques augmentations d'incertitude de mesure sont sans doute à attendre dans les années à venir à la suite de la mise en application en France du projet de norme ISO 11352.

Mots clés (thématique et géographique) :

Incertitude, rendement d'extraction, biais, fidélité.

TITLE: REPORT ON THE DETERMINATION OF UNCERTAINTY FOR ANALYSIS OF ORGANIC POLLUTANTS WITH AND WITHOUT CONSIDERATION OF EXTRACTION YIELD
AUTHOR(S) : GHESTEM JP, C MARGOUM, C BRACH PAPA, A PAPIN

ABSTRACTS

This short note provides estimates of uncertainty based on both the principles of the future ISO 11352 standard (Determination of uncertainty of measurement based on validation and quality control data) and on the data issued from the experimental design of the French standard NF T90-210 (Initial assessment performance protocol of an analytical method in a laboratory). In particular, it focuses on the effects on the estimation of uncertainty of laboratory practices regarding the inclusion or not of the extraction yield in the test results.

The extraction yield is an important element of the evaluation of the bias of a method. The draft standard ISO/ FDIS 11352 has a strong focus on estimating the uncertainty relative to the bias of a method.

The data discussed in this note illustrate the possible high increase of uncertainty, when the results are not corrected for extraction efficiency. This fact entirely predictable is not always revealed by the application of the French standard XP T90-220. Some increase of uncertainty estimation could probably be expected in the coming years following the implementation in France of the draft standard ISO 11352.

Key words (thematic and geographical area) :

Uncertainty, extraction yield, bias, precision.

NOTE SUR LA DÉTERMINATION DE L'INCERTITUDE POUR DES ANALYSES DE POLLUANTS ORGANIQUES AVEC ET SANS PRISE EN COMPTE DU RENDEMENT D'EXTRACTION

JP GHESTEM

Avec la collaboration de C MARGOUM (IRSTEA), A PAPIN (INERIS) et C BRACH PAPA (IFREMER)

En France, la norme XP T90-220 [1] est la norme décrivant dans le domaine de la qualité de l'eau les exigences en termes d'estimation des incertitudes de mesure.

Au niveau international, le projet de norme ISO/FDIS 11352 [2] devrait bientôt être publié (courant 2012). Il est intitulé : Qualité de l'eau - Détermination de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation.

La commission T90Q y a activement contribué, avec l'objectif qu'il remplace à terme en France la norme XP T90-220 [1].

Une des différences importantes entre ces deux textes concerne la prise en compte du biais (ou de la justesse) de la méthode. Alors que les aspects fidélité intermédiaire sont pris en compte de façon équivalente dans les 2 textes, le projet ISO insiste beaucoup plus sur la prise en compte d'une incertitude liée au biais.

Les méthodes d'analyse de micropolluants organiques incluent, pour la plupart, une étape d'extraction caractérisée par un rendement. La détermination de ce rendement et son utilisation dans le calcul des résultats influent directement sur le biais de la méthode. C'est cette influence que cette note a principalement pour objectif d'illustrer.

Il est proposé dans cette note de développer un exemple de calcul d'incertitude suivant le projet de norme ISO/FDIS11352 [2] en se basant sur le plan d'expérience de la norme française NF T90-210 [3] qui permet de déterminer les paramètres de caractérisation initiale d'une méthode. Ce sont également des données issues du plan d'expérience de détermination des paramètres de caractérisation de méthode qui sont utilisés dans le projet ISO/FDIS 11352 [2].

Dans l'exemple proposé, deux cas seront considérés :

- estimation de l'incertitude pour un résultat d'analyse corrigé par le rendement d'extraction
- estimation de l'incertitude pour un résultat d'analyse non corrigé par le rendement d'extraction

afin de refléter la diversité des pratiques des laboratoires mais aussi dans certains cas, la diversité des exigences issues des normes analytiques.

Avertissement 1

Cette note n'est qu'une illustration de calcul destinée à être discutée et débattue. Elle n'a aucunement valeur de guide. On se positionne ici dans une estimation préliminaire de l'incertitude basée uniquement sur les données de caractérisation initiale de la méthode. Ces données ainsi que les estimations d'incertitude pourront être enrichies par la suite au fur et à mesure de la vie de la méthode dans le laboratoire. La note est basée sur l'utilisation d'un jeu de données acquises par exemple dans le cadre de l'application de la norme NF T90-210 [3]. Ces données sont utilisées pour appliquer au mieux les calculs d'incertitude issus du projet ISO/FDIS 11352 [2]. Cependant, des hypothèses simplificatrices sont faites qui seront explicités dans le texte.

Avertissement 2

Dans la suite du rapport les notions de rendement d'extraction et de taux de recouvrement seront utilisées.

La notion de rendement d'extraction est considérée ici comme la fraction de l'analyte qui est chimiquement, analytiquement retrouvée après la phase d'extraction mise en œuvre dans la méthode. Cette notion est une caractéristique du processus chimique d'extraction de l'analyte de l'échantillon d'eau.

La notion de taux de recouvrement est utilisée ici comme une caractéristique de la méthode dans son ensemble. Ainsi la méthode peut impliquer ou pas une correction du résultat par un rendement d'extraction. Le taux de recouvrement devra en toute logique être plus proche de 100 % pour la méthode utilisant une correction par le rendement d'extraction.

1. DONNÉES

Le jeu de données est basé sur les hypothèses suivantes issues du plan d'expérience de la norme NF T90-210 [3] :

- Méthode d'analyse organique incluant une étape d'extraction
- 5 séries d'analyse d'un échantillon de référence dopé dans des conditions de fidélité intermédiaire ou analyse de 5 échantillons différents dopés à un même niveau (cf §2)
- Dans chaque série, analyse en duplicat (2 répétitions)
- 3 niveaux de concentration de dopage.

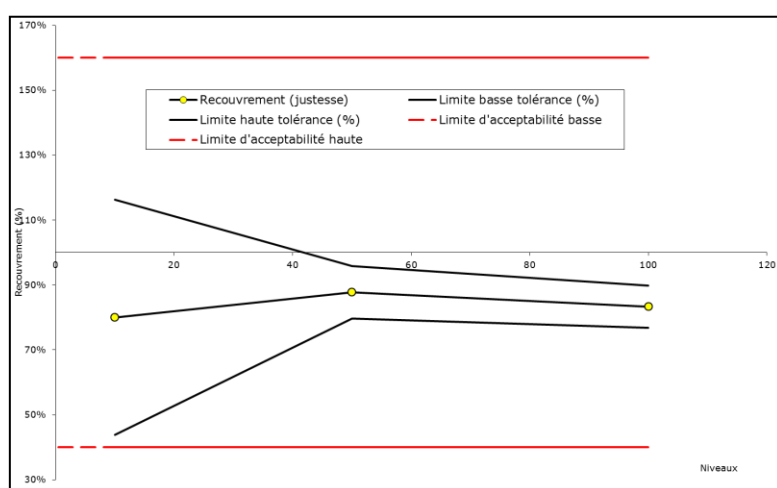
Les données brutes sont les suivantes. Elles sont fournies sans unité (information inutile dans le cadre de cette note).

Niveau	10		50		100	
	Rep 1	Rep 2	Rep 1	Rep 2	Rep 1	Rep 2
Série 1	6,6	9,6	47,1	43,0	80,6	85,9
Série 2	9,2	6,2	43,1	46,2	83,4	78,3
Série 3	8,5	6,5	41,7	45,3	86,7	83,1
Série 4	9,3	6,0	42,7	43,0	81,0	85,7
Série 5	8,9	9,2	42,6	44,0	86,2	82,1

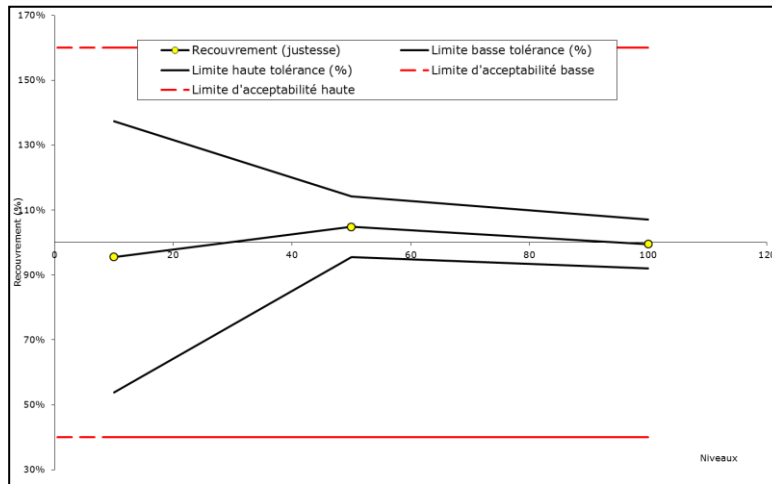
Un rendement de 83,7% est estimé par le laboratoire. Dans le cas présenté, ce rendement correspond à la moyenne des rendements calculés aux niveaux testés sur l'échantillon de référence. Après prise en compte de ce rendement, le jeu de données corrigé est le suivant.

Niveau	10		50		100	
	Rep 1	Rep 2	Rep 1	Rep 2	Rep 1	Rep 2
Série 1	7,9	11,5	56,3	51,4	96,3	102,6
Série 2	11,0	7,4	51,5	55,2	99,6	93,5
Série 3	10,2	7,8	49,8	54,1	103,6	99,3
Série 4	11,1	7,2	51,0	51,4	96,8	102,4
Série 5	10,6	11,0	50,9	52,6	103,0	98,1

Les graphes ci-dessous présentent les variations de l'exactitude de la méthode en fonction de la concentration (suivant la norme NF T90-210 [3]). Ils sont donnés pour information (les limites d'acceptabilité hautes et basses sont tracées à 60%, en concordance avec les limites fixées dans la norme NF T90-210 [3] pour la définition de la limite de quantification).



Exactitude de la méthode sans prise en compte du rendement d'extraction



Exactitude de la méthode avec prise en compte du rendement d'extraction

De façon évidente, ces graphes montrent que le biais de la méthode (écart par rapport à la valeur de 100%) est largement diminué après correction des résultats par la rendement d'extraction choisi.

2. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SELON LE PROJET ISO/FDIS 11352

Dans le projet ISO/FDIS 11352 [2], l'estimation de l'incertitude sur le biais peut être réalisée soit à partir de matériaux de référence (§8.3.2), soit à partir de données de taux de recouvrement issues d'essais sur différents échantillons de matrices différentes (§8.3.4). Dans la suite, ces deux cas seront traités en faisant des hypothèses sur la signification du plan d'essai et du jeu de données utilisés.

2.1 HYPOTHÈSE D'UN SEUL MATÉRIAU CONSIDÉRÉ COMME MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE (§8.3.2 ISO/FDIS 11352)

Dans cette note, le terme matériau de référence (MR) est considéré au sens large : matériau ne contenant pas l'analyte et dopé dans des conditions de métrologie bien définies et donc pour lequel on peut considérer que la concentration est connue avec une bonne précision. Les données proposées en début de cette note sont dans ce paragraphe considérées comme des analyses en double dans 5 séries d'analyse d'un seul matériau de référence dopé à 3 niveaux de concentrations : 10, 50 et 100. La différence principale par rapport aux recommandations du projet ISO/FDIS 11352 [2] est la suivante : le projet recommande 6 analyses du matériau de référence. Ici seules 5 séries analytiques sont considérées. C'est le nombre minimum de séries exigé par la norme NFT 90-210. Dans les deux documents, ce sont des analyses en conditions de fidélité intermédiaire qui sont demandées.

Le plan d'essai peut être représenté comme suit.

Niveau	10		50		100	
	Rep 1	Rep 2	Rep 1	Rep 2	Rep 1	Rep 2
Série 1	MR 1	MR 1	MR2	MR2	MR3	MR3
Série 2	MR 1	MR 1	MR2	MR2	MR3	MR3
Série 3	MR 1	MR 1	MR2	MR2	MR3	MR3
Série 4	MR 1	MR 1	MR2	MR2	MR3	MR3
Série 5	MR 1	MR 1	MR2	MR2	MR3	MR3

Le projet ISO/FDIS 11352 [2] fait la somme quadratique des deux incertitudes types suivantes pour obtenir l'incertitude globale u_c :

- u_{RW} (fidélité)
- u_{biais} , aussi notée u_b

On a donc
$$u_c = \sqrt{u_{RW}^2 + u_b^2}$$

Il semble que u_{RW} est, au moins dans une phase préliminaire, tout à fait bien représentée par l'écart type de fidélité intermédiaire calculé au titre du plan d'expérience décrit dans la norme NF T90-210 [3]. Dans la suite de la vie de la méthode dans le laboratoire, les contrôles qualité réalisés et exploités dans des cartes de contrôle permettront de mieux estimer la fidélité intermédiaire S_{Fi} .

En ce qui concerne u_{biais} (u_b), la formule proposée pour un matériau unique dans le projet de norme ISO/FDIS 11352 [2] est la suivante :

$$u_b = \sqrt{b^2 + \left(\frac{S_b}{\sqrt{n_M}} \right)^2} + u_{C_{\text{ref}}}^2$$

Avec

- b : le biais qui correspond ici, par niveau, à la différence entre la valeur ciblée pour le dopage et la moyenne des résultats obtenus pour le niveau considéré.
- S_b , écart-type sur les résultats obtenus pour le MDR. Ici, S_b correspond à l'écart-type des 5 résultats (moyenne des 2 réplicats sur le MDR à un niveau de concentration) obtenus dans les 5 séries. S_b est utilisé lors de la détermination initiale de l'incertitude ; S_{Fi} pourra être utilisé ultérieurement.
- n_M : nombre de résultats obtenus sur le MDR (un résultat par série, résultat résultant de la moyenne des 2 répétitions) : $n_M=5$

- U_{cref} : incertitude sur la valeur de référence (incertitude sur la valeur de dopage). Pour simplifier et car ce terme est souvent négligeable nous considérerons que U_{cref} est nul.

Il est important de noter que le projet ISO/FDIS 11352 mentionne, dans le cas d'un seul matériau utilisé pour l'estimation d'incertitude, que celle-ci peut être sous-estimée. En effet par exemple dans le cas d'une analyse organique, la variation du rendement lié à la concentration, la matrice,... ne serait pas prise en compte et donc les incertitudes seraient potentiellement sous estimées sur le domaine.

Avec ces données et ces hypothèses, les estimations d'incertitude suivant la norme ISO/FDIS 11352 [2] sont présentées dans le tableau suivant dans le cas où le laboratoire ne corrige pas du rendement d'extraction (les incertitudes en % sont établies par rapport à la moyenne du niveau comme dans tout le rapport).

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Niveau	10	50	100
Moyenne niveau	8,0	43,9	83,3
Biais	-2	-6,1	-16,7
sb	0,6	0,9	1,5
nM	5	5	5
sb/racine(n)	0,3	0,4	0,7
u référence	0	0	0
SFI	1,8	2,0	3,3
u biais	2,0	6,1	16,7
u fidélité	1,8	2,0	3,3
u	2,7	6,5	17,0
u (%)	34,0	14,8	20,4
U élargie % (k=2)	68	30	41

Dans le cas où les résultats sont corrigés du rendement d'extraction, on obtient :

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Niveau	10	50	100
Moyenne niveau	9,6	52,4	99,5
Biais	-0,4	2,4	-0,5
s_b	0,7	1,1	1,9
n_M	5	5	5
sb/racine(n_M)	0,3	0,5	0,8
u_{ref}	0	0	0
S_{FI}	2,2	2,4	3,9
u biais	0,5	2,5	1,0
u fidélité	2,2	2,4	3,9
u	2,2	3,5	4,0
u (%)	23,4	6,6	4,0
U élargie % (k=2)	47	13	8

Sur cet exemple, les résultats montrent que, notamment pour les fortes teneurs pour lesquelles la part relative de la fidélité dans l'estimation d'incertitude est plus faible, l'effet de prise en compte ou pas du rendement d'extraction dans les résultats influe fortement sur l'incertitude de mesure. Pour le niveau 3 par exemple, l'incertitude élargie est multipliée par 5 sans correction du rendement (pour rappel, le rendement est ici de 83.7% avec le jeu de données choisi).

Comme déjà indiqué précédemment, l'hypothèse faite de ne travailler que sur un seul matériau implique potentiellement une sous-estimation de l'incertitude du fait de la non prise en compte de l'incertitude liée aux variations du rendement d'extraction. Cette sous-estimation concerne de façon équivalente l'ensemble des estimations d'incertitude effectuée sur la base du jeu de données présenté. Il n'y a donc pas d'impact sur les conclusions tirées des résultats obtenus notamment en lien avec l'objectif principal qui est de montrer l'impact de la prise en compte ou pas du rendement d'extraction sur l'estimation de l'incertitude. Une estimation finalisée devra en toute rigueur intégrer les effets liés aux variations du rendement d'extraction entre différents échantillons d'une même matrice ou bien, considéré sous une autre forme, elle devra intégrer l'incertitude sur le rendement d'extraction estimé sur différents échantillons.

2.2 HYPOTHÈSE D'ÉCHANTILLONS DIFFÉRENTS ANALYSÉS EN DOUBLE DANS CHAQUE SÉRIE (§8.3.4 ISO/FDIS- 11352)

Cette hypothèse ne correspond pas strictement à l'esprit de la norme NF T90-210 [3] dans laquelle un même échantillon doit être analysé dans différentes séries en conditions de fidélité intermédiaire. Cependant un tel plan d'expérience (analyse d'un échantillon différent mais faisant partie d'un même type de matrice dans les 5 séries) peut s'envisager et conduit à maximiser les données de caractérisation de la méthode. Il permet de se rapprocher des conditions demandées par le projet ISO/FDIS 11352 [2] pour la détermination de u biais dans son paragraphe 8.3.4 (« Recovery experiments »). La simplification faite dans ce cas par rapport au projet ISO/FDIS 11352 [2] est relative au nombre de données nécessaire : le projet demande au minimum 6 échantillons différents alors que dans les données traitées ici, il n'y en a que 5 par niveau (nombre minimum exigé par la norme NF T90-210).

Le plan d'expérience peut être représenté de la façon suivante (à noter que pour les 3 niveaux c'est le même échantillon qui est considéré dopé à 10, 50 et 100 mais on pourrait également, tout en restant dans un même type de matrice, prendre en compte des échantillons différents aux 3 concentrations).

Niveau	10		50		100	
	Rep 1	Rep 2	Rep 1	Rep 2	Rep 1	Rep 2
Série 1	ECH1_10	ECH1_10	ECH1_50	ECH1_50	ECH1_100	ECH1_100
Série 2	ECH2_10	ECH2_10	ECH2_50	ECH2_50	ECH2_100	ECH2_100
Série 3	ECH3_10	ECH3_10	ECH3_50	ECH3_50	ECH3_100	ECH3_100
Série 4	ECH4_10	ECH4_10	ECH4_50	ECH4_50	ECH4_100	ECH4_100
Série 5	ECH5_10	ECH5_10	ECH5_50	ECH5_50	ECH5_100	ECH5_100

Dans le paragraphe 8.3.4 de la norme, destiné à utiliser des données de taux de recouvrement sur des échantillons dopés afin d'évaluer le biais, l'incertitude sur le biais est calculée de la façon suivante :

$$u_b = \sqrt{RMS_b^2 + u_{add}^2}$$

Avec

- RMS_b : moyenne quadratique des écarts à la valeur de référence.
- U_{add} : incertitude sur la valeur de dopage supposée négligeable pour cette note.

RM_{bias} est calculé ici comme la moyenne quadratique de 5 résultats correspondant aux analyses de 5 échantillons dans les 5 séries.

Les résultats obtenus sont les suivants si on ne prend pas en compte le taux de récupération.

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Niveau	10	50	100
Moyenne niveau	8,0	43,9	83,3
RM _{Bias}	2,1	6,2	16,8
u add	0	0	0
SFI	1,8	2,0	3,3
u biais	2,8	6,5	17,1
u fidélité	1,8	2,0	3,3
u	2,8	6,5	17,1
u (%)	34,5	14,9	20,5
U élargie % (k=2)	69	30	41

Les résultats obtenus si on prend en compte le taux de récupération sont présentés ci-dessous.

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Niveau	10	50	100
Moyenne niveau	9,6	52,4	99,5
RM _{Bias}	0,8	2,6	1,7
u add	0	0	0
SFI	2,2	2,4	3,9
u biais	0,8	2,6	1,7
u fidélité	2,2	2,4	3,9
u	2,3	3,6	4,2
u (%)	24,2	6,8	4,3
U élargie % (k=2)	48	14	9

Les mêmes conclusions que dans le paragraphe précédent peuvent être faites: la prise en compte du taux de récupération influence directement sur l'estimation de l'incertitude de mesure. L'effet est très important dans certaines circonstances et notamment dans les cas où la part de la fidélité intermédiaire est faible dans le bilan d'incertitude.

Les résultats obtenus sont très proches des résultats du paragraphe 2.1.

3. CONCLUSION

En utilisant les principes de la future norme ISO 11352 et les plans d'essai de la norme NF T90-210, cette note montre l'impact important que peut avoir sur l'estimation de l'incertitude, la prise en compte ou pas des rendements d'extraction lors du calcul de résultat d'analyses organiques. Dans l'exemple pris, les estimations d'incertitude sont multipliées par 5 pour les niveaux « haut » du domaine d'application si les résultats ne sont pas corrigés du rendement. Ces constats confirment que l'application de la norme XP T90-220 entraîne parfois une sous estimation de l'incertitude liée au biais, ce qui avait été identifiée lors de l'enquête en révision de la norme et avait conduit à la décision de révision par collaboration active aux travaux du projet ISO 11352.

La reprise en norme française de la future norme ISO 11352 pourrait donc conduire dans certains cas à une augmentation significative des incertitudes de mesure. En effet, cette norme prend en compte le biais d'une méthode de façon plus précise et complète que ne le fait la norme française XP T90-220 actuellement très utilisée par les laboratoires français.

Cette note montre aussi que, même si certains plans d'expérience de la norme NF T90-210 peuvent être repris pour appliquer la future norme ISO 11352, un certain nombre d'hypothèses doivent être faites. Il conviendra, soit de ne pas faire ces hypothèses en adaptant les plans d'essai de la norme française, soit de justifier si possible ces hypothèses. On peut citer par exemple le nombre minimum de série d'analyses qui est de 6 dans le projet de norme ISO 11352 alors que le nombre minimum de séries de validation est de 5 dans la norme NF T90-210 ; mais surtout, alors que la norme NF T90-210 demande de travailler à partir d'un seul échantillon analysé dans plusieurs séries, le projet de norme ISO impose de travailler sur 6 échantillons différents pour estimer l'incertitude sur le biais. Afin de résoudre cette dernière difficulté, il peut être envisagé que pour préparer les plans d'essais de la norme NF T90-210, il soit possible de travailler sur des échantillons différents dans chaque série. Même si cela ne semble pas l'esprit même de la norme NF T90-210, cela permettrait de rendre compatibles les deux documents en intégrant une dimension supplémentaire qui est, dans le cas d'analyses organiques, la variabilité du rendement d'extraction. Si cette adaptation n'est pas faite, il sera toujours possible d'estimer de façon indépendante l'incertitude liée à la détermination du rendement d'extraction (par exemple par un plan d'essai supplémentaire intégrant l'estimation du rendement sur différents échantillons issus d'une même matrice) puis d'ajouter cette incertitude pour obtenir l'incertitude globale sur la méthode.

4. BIBLIOGRAPHIE

[1] XP T90-220 (2003) - Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques

[2] PR ISO/FDIS 11352 : Qualité de l'eau - Détermination de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation.

[3] NF T90-210 (2009) - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire