

Session D : Maîtrise de la qualité de la donnée

Programme de la session
Introduction et les outils de la qualité
Par Jacques LACHENAL

Programme de la session D



- Introduction et les outils de la qualité (J.Lachenal, LNE)
- Approche qualité côté donneurs d'ordres
 - Les prescriptions techniques harmonisées (B. Lepot, INERIS)
 - Valorisation des connaissances sur les substances (N. Guigues, LNE)
 - Elaboration des règles pour la codification Sandre (N. Guigues, LNE)
- Approche qualité côté laboratoires
 - Perspectives des EIL (M-P. Strub, INERIS)
 - Amélioration des performances et des protocoles analytiques (S. Lardy-Fontan, LNE)

Pourquoi faut-il maîtriser la qualité des données ?

- arguments réglementaires : comparaison aux NQE, décision état des masses d'eaux, confiance dans les tendances, bon rapportage, etc
- arguments économiques : le coût des données rejetées ; impacts sur les actions de réduction des pressions
- arguments scientifiques : exploitation des banques de données historiques ; traçabilité en cas de changement de méthode analytique ; évolution technologique

Pourquoi faut-il maîtriser la qualité des données ?

Afin de répondre aux besoins :

- de connaître la qualité de la donnée (**incertitude**),
- de **confiance** dans la donnée,
- de **traçabilité** des données,
- de stabilité dans le **temps** des données,
- d'universalité **géographique** des données.

Exactitude (fidélité et justesse),
fidélité intermédiaire (répétabilité),
Incertitude,
de la méthode analytique propre à une substance



Indicateurs quantitatifs sur la qualité du résultat = « FIABILITE »
de la donnée analytique de cette substance

Comparabilité de résultats de mesure pour des grandeurs
d'une nature donnée, qui sont
métrologiquement traçables à une même référence

Note 1 : la référence peut être une unité de mesure,
une procédure de mesure, ou un étalon

Note 2 : la comparabilité métrologique ne nécessite pas
que les valeurs mesurées et les incertitudes
soient du même ordre de grandeur

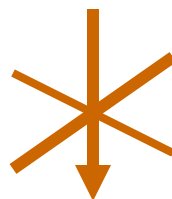
D'après VIM ou ISO/CEI guide 99:2007 § 2.46 et 2.41

Procédure analytique retenue comme procédure de référence (au sens de la définition de la comparabilité métrologique) sous réserve que ses performances aient été validées pour la bonne matrice : justesse, répétabilité, reproductibilité (intra et inter), limite de quantification, sélectivité, incertitude associée



Méthode traçable + son incertitude associée
= niveau de confiance connu

résultat analytique
+ incertitude laboratoire



Insuffisant

COMPARABILITE des données

résultat analytique
+ incertitude laboratoire

+

Incertitude liée au prélèvement

=

COMPARABILITE de la donnée
analytique

Prenant en compte l'ensemble de la chaîne d'obtention de la donnée

Les outils de la qualité 1/3



Qui relèvent plus des donneurs d'ordre :

- prescriptions techniques harmonisées, infos substances, outils documentaires, etc

Qui relèvent plus des prestataires de services :

- analystes : MRc, EIL substances et échantillonneurs passifs, infos méthodes, normalisation, outils documentaires, formation, etc
- Préleveurs : formation, EIL prélèvements et échantillonneurs passifs, infos méthodes

Les outils de la qualité 2/3



Voici quelques livrables AQUAREF



Note pédagogique



- ✓ prescriptions techniques harmonisées
- ✓ Note de synthèse sur le contrôle qualité pour les opérations d'échantillonnage des eaux



- ✓ Note de synthèse dosage du phosphore
- ✓ Synthèse guides européens : le guide n°19 eaux de surface, et peut-être le guide sédiments-biote (en attente publication)
- ✓ Rapport capacité analytique pour les substances candidates de la directive 2008/105/CE
- ✓ Guides de pratiques calculs des incertitudes T1 généralités ; T2 mesure pH

Résultats de mesure et incertitudes:

Quelques notions pour leurs estimations

Qu'est ce qu'un résultat de mesure ?

Dans un monde idéal ...

tous les résultats obtenus sur un même échantillon, dans des laboratoires différents, avec des techniques différentes, à des instants différents, sont strictement identiques.

En réalité, nous obtenons ...

des résultats répartis de façon plus ou moins dispersés (fidélité) autour d'une valeur moyenne qui est elle-même plus ou moins éloignée de la valeur vraie (justesse).

Exemple du jeu de fléchettes



Ni juste ni fidèle



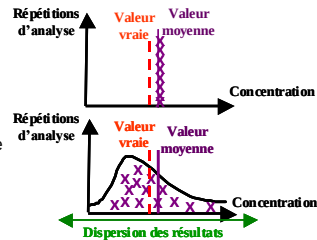
Fidèle mais pas juste



Juste mais pas fidèle

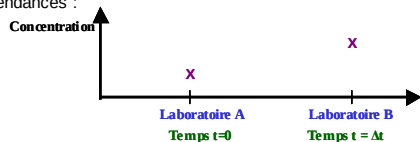


Juste et fidèle

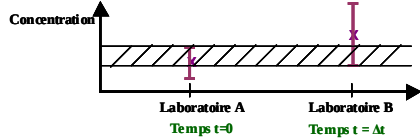


A quoi servent les incertitudes ?

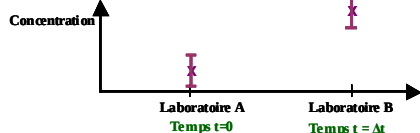
Elles sont indispensables pour évaluer des tendances d'évolution de concentration de polluants ou pour comparer deux résultats espacés dans le temps. Deux résultats fournis sans incertitudes ne permettent pas, en général, de déceler les tendances :



Risque : conclusion = résultats différents ou évolution de la concentration dans le temps



Existence de valeurs communes = résultats non statistiquement différents et pas d'évolution significative de la concentration dans le temps



Pas de valeurs communes = résultats statistiquement différents et évolution significative de la concentration dans le temps

La définition du terme incertitude fait l'objet d'un consensus international :

Paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées (VIM : Vocabulaire International de Métrologie).

Quelles sont les exigences sur les résultats de mesure ?

1. Les résultats doivent toujours être accompagnés de leur incertitude et de leur unité :

Concentration en analyte dans une matrice donnée = 20 ± 1 mg/L ($k=2$) ou 20 mg/L $\pm 5\%$ ($k=2$)

2. L'incertitude doit être accompagnée de son facteur d'élargissement k

k est pris, la plupart du temps, égal à 2, pour un niveau de confiance de 95% (pour $k=1$, le niveau de confiance est de 68%).

Quels sont les paramètres dont dépendent les incertitudes ?

- **La concentration** : L'incertitude est beaucoup plus élevée pour des concentrations proches de la limite de quantification que pour des concentrations supérieures.
- **La méthode utilisée** : L'incertitude est souvent plus élevée pour les méthodes manuelles que pour les méthodes automatisées. De même, il est possible d'obtenir des différences entre deux méthodes automatisées qui sont basées sur des principes différents.
- **La matrice** : Dans les mêmes conditions (paramètres, concentrations, méthodes...), les incertitudes seront différentes entre une matrice eau potable, eau résiduaire ou eau saline.
- **Le mode d'estimation de l'incertitude utilisé** : En théorie cela ne devrait pas être le cas. Mais ce facteur peut jouer sur le plan non seulement de la maîtrise qu'a le laboratoire de l'évaluation des incertitudes mais également de la méthode utilisée (approche contrôle interne du laboratoire ou bien utilisation de données interlaboratoires par exemple).

Quels sont les modes d'estimation de l'incertitude ?

Ils sont basés sur une démarche en 4 étapes :

1. **Calcul du résultat de mesure** : Définition du mesurande, analyse du processus de mesure, modèle mathématique du processus de mesure,
2. **Évaluation des incertitudes** : Actuellement, il existe plusieurs méthodes d'évaluation des incertitudes de mesure : la méthode de référence internationale du GUM (Guide for Uncertainty Measurement) et d'autres méthodes ou approches en accord avec le GUM. En France la norme XP T90220 à laquelle se réfère la plupart des laboratoires d'analyses de l'eau décrit principalement 3 démarches d'estimation des incertitudes :
 - **Type GUM** : Approche analytique nécessitant une description mathématique de la méthode d'analyse et l'estimation des incertitudes types de chaque source d'incertitude identifiée pour la méthode.
 - **Type Carte de contrôle** : Approche globale qui permet grâce à l'analyse régulière d'un échantillon de référence d'estimer la variabilité des résultats au sein du laboratoire.
 - **Type Essais Interlaboratoires** : Les résultats obtenus aux essais interlaboratoires peuvent aussi être utilisés pour l'estimation de l'incertitude.
3. **Détermination de l'incertitude-type composée** : Loi de propagation de l'incertitude,
4. **Détermination de l'incertitude élargie** : Expression du résultat avec son incertitude.



Quelles sont les informations fournies par les incertitudes ?

Une des premières étapes d'un calcul d'incertitude concerne la description précise de l'objet à mesurer. En effet, lorsqu'un laboratoire fournit une incertitude de mesure, il s'intéresse à l'échantillon qu'il a réceptionné. Or, dans un contexte de surveillance environnementale, l'incertitude à considérer est l'incertitude globale sur la mesure. L'incertitude analytique n'est pas suffisante.

Le laboratoire d'analyses fournit ce paramètre

Incertaince globale de la mesure

= Variabilité du milieu

+ Incertitude liée au prélèvement, conditionnement et transport

+ Incertitude analytique

Les obligations des laboratoires accrédités

La norme NF EN ISO 17025 qui décrit les exigences pour les laboratoires d'essai et qui est le référentiel pour l'accréditation demande aux laboratoires de :

- faire une estimation « raisonnable » de leurs incertitudes,
- faire un recensement des sources possibles d'incertitudes,
- fournir l'incertitude au client (s'il le demande ou si le résultat doit être comparé à une valeur seuil réglementaire).