

ESTIMATION DES INCERTITUDES SELON LA NORME NF ISO 11352 NOTE D'APPLICATION SUR LE LOGICIEL MUKIT

Thème D : Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques

J. CABILLIC, G. LABARRAQUE
Mars 2014

Programme scientifique et technique
Année 2013

Note de synthèse



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.

Auteur (s) :

Julie Cabillic
LNE
Julie.cabillic@lne.fr

Guillaume Labarraque
LNE
Guillaume.labarraque@lne.fr

Approbateur

Sophie VASLIN-REIMANN
LNE/DMSI 37
Sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

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

Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
Jean-Philippe.Ghestem@brgm.fr

Les correspondants

Onema : Pierre François STAUB, pierre-francois.staub@onema.fr

LNE: Sophie VASLIN-REIMANN, Sophie.Vaslin-Reimann@lne.fr

Référence du document : J.Cabillic- G.Labarraque- Estimation des incertitudes selon la norme NF ISO 11352- Note d'application sur le logiciel Mukit, AQUAREF 2013 - 27 pages.

Convention ONEMA-LNE n° 610/2013

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

SOMMAIRE

1	INTRODUCTION.....	6
2	RAPPEL DE LA NORME	6
3	COMPARAISON ENTRE LES DONNEES DE SORTIE D'APPLICATON DE LA NORME ISO 11352 ET LE LOGICIEL MUKIT	8
4	EXEMPLES DE CALCUL AVEC LE LOGICIEL MUKIT	12
4.1	Données issues de la norme.....	12
4.2	Données de validation issues d'un laboratoire d'analyse.....	14
4.3	Cas d'un rendement différent de 100 %	15
5	CONCLUSION.....	17

Liste des annexes :

ANNEXE I : Utilisation du logiciel MUKit

Remerciements

Nous tenons à remercier Mme Val du laboratoire d'EUROFINS ainsi que le BRGM et l'INERIS pour les données de caractérisation de méthodes qu'ils nous ont fournies pour tester le logiciel MUKit.

GLOSSAIRE

Norme ISO 11352	Mukit	Définition
b	bias	biais estimé comme étant la différence entre la valeur moyenne mesurée et une valeur consensuelle de référence
b_i	$bias_i$	biais du ième matériau de référence ou écart de la ième étude de rendement par rapport à un rendement de référence
b_{rms}	RMS_{bias}	moyenne quadratique des valeurs individuelles du biais ou des écarts obtenus lors des études de rendement
$D_{i,rel}$	$bias_i$	différence relative en pourcentage entre la valeur moyenne et la valeur assignée au ième échantillon provenant de la comparaison interlaboratoires
D_{rms}	RMS_{bias}	moyenne quadratique des différences
d_2	d_2	facteur utilisé pour le calcul de l'écart type à partir de l'étendue moyenne R_{barre} ou $r\%$
i	i	variable liée à l'observation d'une série
j	i	variable liée à une source d'incertitude
n_{ilc}	N	nombre d'échantillons analysés lors des comparaisons interlaboratoires
$n_{p,i}$	n_i	nombre de laboratoires participants pour l'échantillon i
n_r		nombre de matériaux de référence
n_n		nombre d'études de rendement
$\bar{R}$	$r\%$	étendue moyenne
s	s	écart type
s_b		écart type des valeurs mesurées pour le matériau de référence
$s_{R,i}$	$s_{R(fixed),i}$	écart type de la reproductibilité obtenu lors de la comparaison interlaboratoires pour l'échantillon i
s_{Rw}	s_{Rw}	écart type des résultats du contrôle qualité
U		incertitude élargie
U_{rel}	U	incertitude élargie relative
u_c		incertitude-type composé
$u_{c,rel}$	u_c	incertitude-type composé relative
u_j		incertitude-type des différentes sources j
$u_{j,rel}$		incertitude-type relative des différentes sources j
u_{ajout}	$u(C_{recovery})$	incertitude-type sur la concentration de l'analyte ajouté
u_b	$u(bias)$	composante d'incertitude-type associée au biais de la méthode et du laboratoire
u_{ebnc}	$u(conc)$	incertitude-type sur la concentration de la solution ajoutée
	$u(C_{ref})$	incertitude-type moyenne des valeurs de référence ou incertitude-type moyenne des valeurs assignées aux échantillons des comparaisons interlaboratoires
u_{Cref}	$u(C_{ref,i})$	incertitude-type sur la valeur de référence
$u_{Cref,i}$	$u(C_{ref,i})$	incertitude-type de la valeur assignée à l'échantillon i issue de la comparaison interlaboratoires
u_{Rw}		composante d'incertitude -type de la reproductibilité intralaboratoire
u_r , étendue		composante d'incertitude -type provenant de la carte de contrôle de l'étendue (obtenue dans des conditions de répétabilité)
$u_{Rw, séries}$		composante d'incertitude -type résultant des variations interséries
$u_{Rw, étalon}$	$u(R_w)$	composante d'incertitude -type des résultats obtenus avec la solution étalon utilisée comme échantillon de contrôle qualité
u_v	$u(vol)$	composante d'incertitude-type sur le volume ajouté
$u_{v,b}$		composante d'incertitude-type systématique sur le volume ajouté
$u_{v,rép}$		composante d'incertitude-type aléatoire sur le volume ajouté (obtenue dans des conditions de répétabilité)
$\varepsilon_{v,max}$		écart maximal du volume par rapport à la valeur nominale (information du fabricant)
η	$Recovery_i$	rendement

1 INTRODUCTION

Cette note a été préparée par le LNE dans le cadre du programme de travail d'AQUAREF 2013. Elle s'intègre dans les actions d'AQUAREF destinées à améliorer les opérations d'analyses physico-chimiques. Elle fait suite à la publication de la norme ISO 11352¹ en 2012 et son adoption en France en 2013 (en remplacement de la NF T90-220²). Ce changement va engendrer des modifications et nécessiter des adaptations dans les pratiques des laboratoires concernant l'estimation de leurs incertitudes analytiques. Cette note vise à évaluer la pertinence d'un outil qui pourrait être utilisé pour la mise en application de cette nouvelle norme.

En Finlande, le SYKE (Finnish Environment Institut) a développé une application logicielle permettant de calculer l'incertitude de mesure à partir des données de contrôle qualité et de comparaisons interlaboratoires : Mukit (Measurement Uncertainty Kit). L'estimation de l'incertitude développée dans ce logiciel est basée sur le rapport NORDTEST TR 537³ tout comme la norme NF ISO 11352. Ce logiciel est disponible gratuitement et est un outil très simple d'utilisation.

En vue d'apporter un soutien aux laboratoires d'analyses environnementales et de mettre à disposition des outils pratiques pour la mise en application de la nouvelle norme, le LNE a testé ce logiciel sur des jeux de données de différentes origines (laboratoires d'analyse et exemples de la norme).

2 RAPPEL DE LA NORME

La précédente norme française pour l'estimation des incertitudes, en vigueur jusqu'en 2013, norme XPT 90 220, proposait quatre approches pour estimer l'incertitude de mesure :

- une approche découlant de la norme NF ENV 13005 (GUM),
- l'utilisation des valeurs de *reproductibilité intra laboratoires* issues du contrôle interne,
- l'utilisation des valeurs de *reproductibilité intra laboratoires* issues de plans d'expérience spécifiques,
- une approche découlant de la norme NF ISO 5725-2 : utilisation des valeurs de *reproductibilité inter laboratoires* issues des essais inter laboratoires.

¹ NF ISO 11352 : 2013, Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur les données de validation et de contrôle qualité, NOTE 1 p1

² XP T90-220 de 2003-08-01, Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques (document annulé)

³ NordtEst tR 537, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, 2nd edition, MagNusson, B., Näykki, T., HoviNd, H., KrysEll, M. Espoo: Nordtest, 2004. Disponible à l'adresse (consulté le 2011-12-22): http://www.nordtest.info/images/documents/nt-technical-reports/NT TR 537_Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories - edition 2_Nordtest Technical Report.pdf

L'approche GUM est une démarche de décomposition mathématique des principales sources d'incertitudes. Elle était peu employée par les laboratoires. Les approches les plus couramment utilisées dans les laboratoires d'analyse sont basées sur la reproductibilité intra laboratoires et donc uniquement sur la variation de la mesure sans prise en compte du biais.

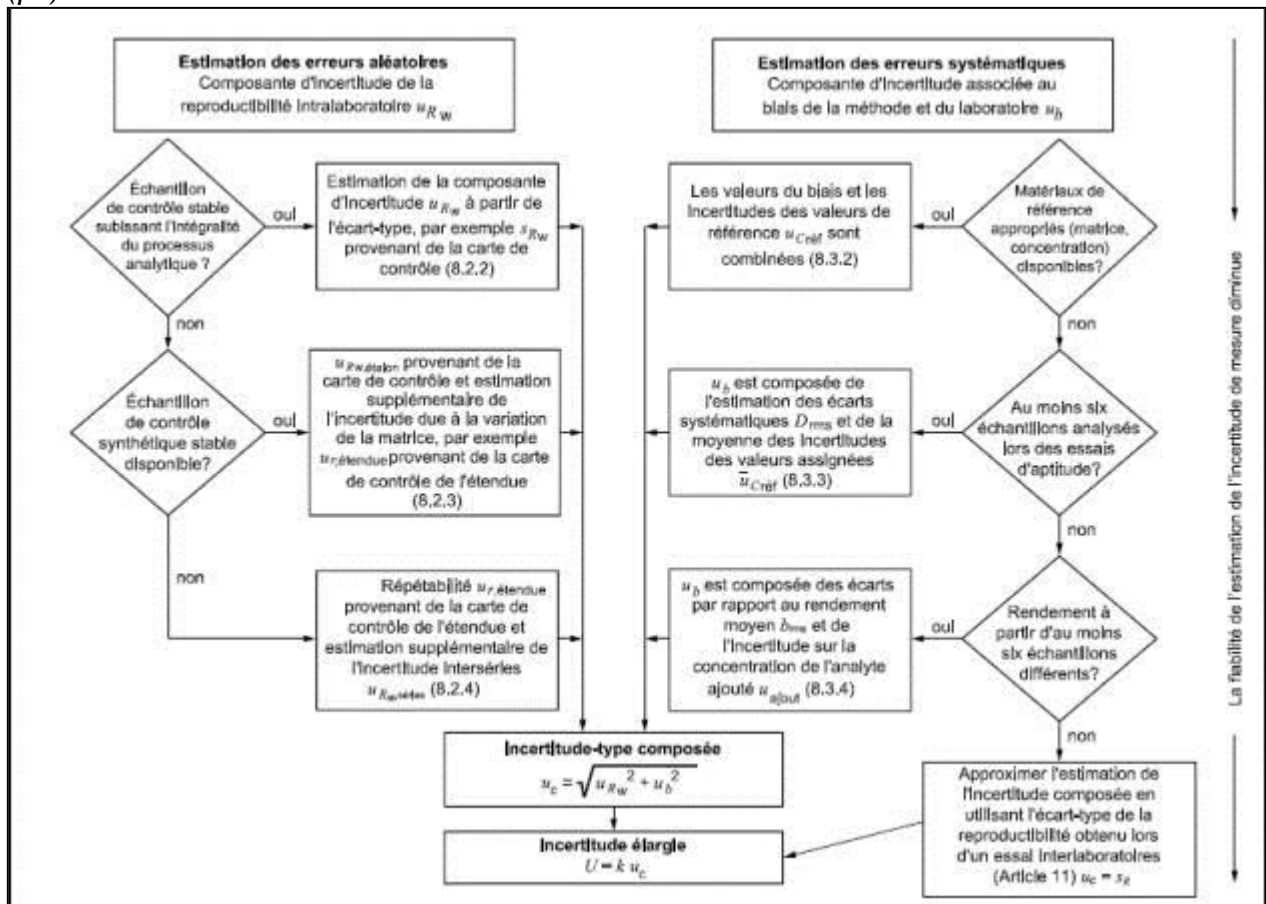
La norme NF ISO 11352 propose d'évaluer l'incertitude en prenant en compte deux composantes : la reproductibilité intra laboratoires (erreurs aléatoires), ainsi qu'une composante liée au biais de la méthode et du laboratoire (erreurs systématiques).

Cette norme spécifie un ensemble de modes opératoires permettant aux laboratoires d'estimer l'incertitude de mesure de leurs résultats, au moyen d'une approche basée sur les résultats du contrôle qualité et sur des données de caractérisation de performance, données disponibles dans tout laboratoire accrédité. Elle est structurée de manière à pouvoir être appliquée par des analystes qui n'ont pas des connaissances approfondies en métrologie ou en statistique.

La première étape indispensable avant l'estimation de l'incertitude de mesure, est de définir son **mesurande** (grandeur que l'on veut mesurer), son mode opératoire de mesure ainsi que son domaine d'application (matrices, plage de concentration).

Le mode opératoire pour l'estimation de l'incertitude de mesure se compose des étapes décrites dans la figure 1.

Figure 1 : Schéma du protocole d'estimation de l'incertitude de mesure (avec références aux articles et paragraphes correspondant à la norme) - extrait de la norme NF ISO11352 (p7)



3 COMPARAISON ENTRE LES DONNEES DE SORTIE D'APPLICATION DE LA NORME ISO 11352 ET LE LOGICIEL MUKIT

Estimation des erreurs aléatoires

Le logiciel MUKit prend en compte les deux options de la norme pour l'estimation des erreurs aléatoires, à savoir :

- un échantillon de contrôle subissant l'intégralité du processus analytique,
- un échantillon de contrôle synthétique stable disponible.

Il n'y a pas de différence entre les deux approches (figure 2).

Figure 2 : comparaison entre l'approche de la norme NF ISO 11352 et du logiciel MUKit pour l'estimation des erreurs aléatoires

	Norme NF ISO 11352	Logiciel Mukit
Estimation des erreurs aléatoires Reproductibilité intralaboratoire	Echantillon de contrôle subissant l'intégralité du processus analytique	
	$u_{Rw} = s_{Rw}$	$u_{Rw} = s_{Rw}$
	Echantillon de contrôle synthétique stable disponible	
	$u_{Rw} = \sqrt{u^2_{Rw, \text{étalon}} + u^2_{r, \text{étendue}}}$	$u_{Rw} = \sqrt{s^2_{Rw} + s^2_r}$

Il est importante de faire attention aux prescriptions de la norme concernant le nombre minimum de mesures nécessaires pour l'estimation de l'incertitude. En effet, pour les deux approches de l'estimation des erreurs aléatoires, la norme préconise un minimum de huit mesures. Le logiciel autorise les calculs à partir de deux mesures.

Il faudra donc être très prudent lors de l'utilisation du logiciel et s'assurer que le nombre de mesures réalisées respecte les exigences de la norme.

Estimation des erreurs systématiques

Le logiciel MUKit permet de choisir entre les trois options de la norme pour l'estimation des erreurs systématiques :

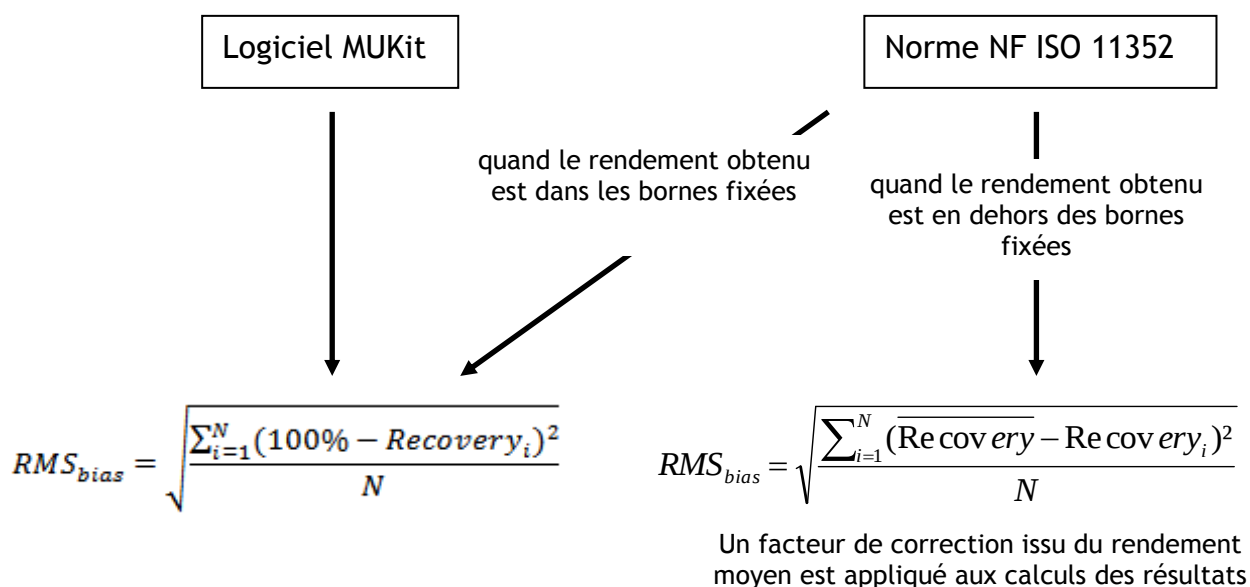
- Option 1 : l'utilisation de matériaux de référence appropriés (matrice, concentration...),
- Option 2 : la participation à des comparaisons inter laboratoires,
- Option 3 : l'étude des rendements.

Figure 3 : comparaison entre l'approche de la norme NF ISO 11352 et du logiciel MUKit pour l'estimation des erreurs systématiques

Estimation des erreurs systématiques Biais de la méthode et du laboratoire	Option 1 : Matériaux de référence appropriés	
	<i>Un seul matériau de référence</i>	
	$u_b = \sqrt{b^2 + \left(\frac{s_b}{\sqrt{n_M}}\right)^2} + u_{C_{\text{réf}}}^2$	$u(\text{bias}) = \sqrt{\text{bias}_1^2 + \left(\frac{s_{\text{bias}_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2} + u(c_{\text{ref}_1})^2$
	<i>Plusieurs matériaux de référence</i>	
	$u_b = \sqrt{\bar{u}_{C_{\text{réf}}}^2 + b_{\text{rms}}^2}$	$u(\text{bias}) = \sqrt{\text{RMS}_{\text{bias}}^2 + u(c_{\text{ref}})^2}$
	Option 2 : Participation à des comparaisons inter laboratoires	
	$u_b = \sqrt{D_{\text{rms}}^2 + \bar{u}_{C_{\text{réf}}}^2}$	$u(\text{bias}) = \sqrt{\text{RMS}_{\text{bias}}^2 + u(c_{\text{ref}})^2}$
	<i>Avec</i>	
	$\bar{u}_{C_{\text{réf}}} = \frac{\sum u_{C_{\text{réf}},i}}{n_{\text{ilc}}}$	$u(c_{\text{ref}}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{\text{ref},i})}{N}$
	<i>Si valeur consensuelle = médiane ou moyenne robuste</i>	
	$u_{C_{\text{réf}},i} = 1,25 \times \frac{s_{R,i}}{\sqrt{n_{p,i}}}$	$u(c_{\text{ref}}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{\text{ref},i})}{N}$
	<i>Si valeur consensuelle = moyenne arithmétique</i>	
	$u_{C_{\text{réf}},i} = \frac{s_{R,i}}{\sqrt{n_{p,i}}}$	$u(c_{\text{ref},i}) = \frac{s_{R(\text{fixed}),i}}{\sqrt{n_i}}$
	Option 3 : Etude des rendements	
	$u_b = \sqrt{b_{\text{rms}}^2 + u_{\text{ajout}}^2}$	$u(\text{bias}) = \sqrt{\text{RMS}_{\text{bias}}^2 + u(c_{\text{recovery}})^2}$
	<i>Avec</i>	
	$b_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum b_i^2}{n_\eta}}$	$\text{RMS}_{\text{bias}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - \text{Recovery}_i)^2}{N}}$
	$u_{\text{ajout}} = \sqrt{u_V^2 + u_{\text{conc}}^2}$	$u(c_{\text{recovery}}) = \sqrt{u(\text{conc})^2 + u(\text{vol})^2}$

La principale différence entre les calculs du logiciel et de la norme réside dans l'estimation d'incertitudes basée sur l'étude des rendements. En effet, dans les pratiques courantes, le laboratoire peut se fixer des bornes dans lesquelles il estime que le rendement n'est pas significativement différent de 100%. Dans ce cas, il n'applique pas de facteur de correction et il calcule son biais par rapport à la valeur cible de 100%. Si le rendement obtenu est en dehors de ces bornes, il appliquera un facteur de correction du rendement dans l'expression du résultat final. Dans ce cas, le biais relatif est alors calculé à partir du rendement moyen et non à partir de la valeur cible de 100%. La norme permet de réaliser le calcul du biais relatif en suivant cette approche, alors que le logiciel MUKit ne donne pas la possibilité de le faire puisqu'il postule que le rendement doit être de 100%(figure 4).

Figure 4 : comparaison entre l'approche de la norme NF ISO 11352 et du logiciel MUKit pour la prise en compte des rendements



Avec :

RMS_{bias} = moyenne quadratique des valeurs individuelles du biais ou des écarts obtenus lors des études de rendement

$Recovery_i$ = rendement obtenu associé à une mesure i

$\overline{Recovery}$ = rendement moyen de toutes les mesures i

N = Nombre de mesures

4 EXEMPLES DE CALCUL AVEC LE LOGICIEL MUKIT

4.1 DONNEES ISSUES DE LA NORME

4.1.1 Cas n°1 : matériau de contrôle suivant l'ensemble du processus analytique + matériau de référence certifié (exemple B1 de la norme NF ISO 11352, Annexe B, p18)

Analyse des orthophosphates dans l'eau de mer par colorimétrie

		Incertitude calculée selon la norme	Incertitude calculée avec Mukit
Echantillon de contrôle	Incertitude de reproductibilité interne $u(Rw)$ (%)	5.21	5.21
Biais méthode et laboratoire	Valeur de la concentration certifiée ($\mu\text{mol/L}$)	2.43	2.43
	u C ref (%)	5.64	5.64
	Moyenne des essais (mg/L)	2.34	2.34
	Ecart type de fidélité intermédiaire SFI ou Sbais (%)	6.89	6.90
	Nombre de mesures	30	30
	u (biais) ou RMSbais(%)	8.64	8.65

Les résultats obtenus par le logiciel MUKit et par application de la norme sont identiques. L'estimation de l'incertitude est semblable.

4.1.2 Cas n°2 : matériau de contrôle suivant la totalité du processus analytique + Essais d'aptitude (exemple B2 de la norme NF ISO 11352, Annexe B, p20)

Analyse du phosphore total dans l'eau de mer par ICP-optique

		Incertitude calculée selon la norme	Incertitude calculée avec Mukit
Echantillon de contrôle	Incertitude de reproductibilité interne $u(R_w)$ (%)	4.38	4.38
Biais méthode et laboratoire	RMS_{biais} (%)	5.62	5.62
	u (biais)	7.25	7.25
	Incertitude élargie relative(%)	14.50	14.50

Les résultats obtenus par le logiciel MUKit et par la norme sont identiques. L'estimation de l'incertitude est semblable.

4.1.3 Cas n°3 : matériau de contrôle ne suivant pas tout le processus analytique + Etude des rendements (exemple B3 de la norme NF ISO 11352, Annexe B3, p22)

Analyse du triflurosulfuron-méthyle dans l'eau par LC/MS

		Incertitude calculée selon la norme	Incertitude calculée avec Mukit
Echantillon de contrôle	Echantillon de contrôle: écart type de reproductibilité interne s_{Rw} ou u_{rw} (%)	3.82	3.82
	Echantillon de routine répété: écart type de reproductibilité interne s_r ou u_r (%)	7.38	7.38
	$u(R_w)$ (%)	8.31	8.31
Biais méthode et laboratoire par étude des rendements	Incertitude sur les R% $u(C_{\text{recovery}})$ ou $u(\text{ajout})$ (%)	0.91	0.91
	RMS_{biais} ou b_{rms} (%)	5.91	12.00
	$u(\text{biais})$ ou u_b (%)	5.98	12.04
	Incertitude élargie relative(%)	20.48	29.25

Pour l'exemple du cas n°3, dans la norme, le rendement moyen obtenu est de 89,2% et est considéré comme significativement différent de 100%. Le calcul du biais relatif est alors réalisé à partir du rendement moyen et une équation avec un facteur de correction issu du rendement moyen sera utilisée pour le calcul des résultats. Dans le logiciel, le biais relatif est calculé à partir de la valeur cible de 100%.

La différence de prise en compte des rendements donne lieu, dans le logiciel, à un biais supérieur à celui obtenu avec la norme d'environ 6% avec le logiciel MUKit et donc les incertitudes calculées par le logiciel sont plus élevées.

4.2 DONNEES DE VALIDATION ISSUES D'UN LABORATOIRE D'ANALYSE

Des données de caractérisation initiale ont été fournies par un laboratoire d'analyse. L'estimation des incertitudes a été réalisée en utilisant le logiciel MUKit et comparée à celle obtenue par le formulaire développé par le laboratoire d'analyse.

4.2.1 Cas n°1 : matériau de contrôle suivant la totalité du processus analytique + matériau de référence certifié

Analyse d'un composé volatil dans l'eau par HS-GC/MS

		Incertitude calculée au laboratoire	Incertitude calculée avec Mukit
Echantillon de contrôle	Incertitude de reproductibilité interne u(Rw) (%)	3.2	3.2
Biais méthode et laboratoire	Valeur de la concentration certifiée (mg/L)	780	780
	u C ref (%)	5.7	5.7
	Moyenne des essais (mg/L)	844.6	844.6
	Ecart type de fidélité intermédiaire SFI ou Sbiais (%)	5.3	5.3
	Nombre de mesures	6	6
	u (biais) ou RMSbiais(%)	10.3	10.3

Les résultats obtenus en utilisant le logiciel MUKit et la norme sont identiques. L'estimation de l'incertitude est semblable.

4.2.2 Cas n°2 : Matériau de contrôle ne suivant pas tout le processus analytique + Rendements

Analyse de pesticide dans les eaux par LC/MS²

		Incertitude calculée au laboratoire	Incertitude calculée avec Mukit
Echantillon de contrôle	Echantillon de contrôle: écart type de reproductibilité interne s_{RW} ou u_{rw} (%)	7.92	7.916
	Echantillon de routine répété: écart type de reproductibilité interne s_r ou u_r (%)	7.92	7.92
	$u(R_w)$ (%)	14.32	14.32
Biais méthode et laboratoire par étude des rendements	Incertitude sur les R% $u(C_{recovery})$ ou $u(\text{ajout})$ (%)	7.20	7.20
	RMS_{biais} ou b_{rms} (%)	8.57	9.97
	$u(\text{biais})$ ou u_b (%)	11.19	12.3
	Incertitude élargie relative(%)	36.00	38.00

Pour l'exemple du cas n°2, au laboratoire, le rendement moyen obtenu est considéré comme significativement différent de 100%. Le calcul du biais relatif est alors réalisé à partir du rendement moyen et une équation avec un facteur de correction issu du rendement moyen sera utilisée pour le calcul des résultats. Dans le logiciel, le biais relatif est calculé à partir de la valeur cible de 100%.

La différence de prise en compte des rendements donne lieu à un biais supérieur à celui obtenu avec la norme d'environ 1,5% avec le logiciel MUKit.

La différence entre les deux estimations d'incertitudes est liée à une prise en compte des rendements différente (même cas de figure que dans le cas n°3 de la norme).

4.3 CAS D'UN RENDEMENT DIFFERENT DE 100 %

Une des différences entre la norme et le logiciel réside dans le calcul du biais par l'étude des rendements (voir exemples 4.1.3 et 4.2.2). Il est possible d'utiliser le logiciel de manière détournée pour le calcul du biais relatif à partir du rendement moyen des essais. Pour cela, il est nécessaire de corriger dans un premier temps toutes les valeurs par le rendement estimé. La valeur de référence pour le biais sera alors de 100% et il n'y aura pas d'écart entre le biais estimé par le logiciel et en suivant la norme.

Exemple : Analyse du trisulfuron-méthyle dans l'eau par LC/MS

n_i (%)	n_{norme} (valeur de référence = rendement moyen) (%)	$b_{i,\text{rel}, n_{\text{norme}}}$ (%)	n_{logiciel} (valeur de référence = 100%) (%)	$b_{i,\text{rel}, n_{\text{logiciel}}}$ (%)
95.1	89.2	0.066	100	-0.049
84.5		-0.053		-0.155
98.3		0.102		-0.017
86.3		-0.033		-0.137
85.4		-0.043		-0.146
92.8		0.040		-0.072
88		-0.014		-0.120
83		-0.070		-0.170
83.8		-0.061		-0.162
95		0.065		-0.050
$b_{i,\text{rel}, n_{\text{norme}}}$		5.91	$b_{\text{rms}, \text{rel}, n_{\text{logiciel}}}$	12.00

Les valeurs obtenues entre le logiciel et la norme sont différentes. Dans le tableau ci-dessous, les rendements rentrés dans le logiciel ont été corrigés du biais (89,2%).

Valeur cible ($\mu\text{g/g}$)		Valeurs à rentrer dans le logiciel		
	9.505			
Concentration obtenue ($\mu\text{g/g}$)	Résultats corrigés du biais ($\mu\text{g/g}$)	Rendements corrigés du biais	n_{logiciel} (%)	$b_{i,\text{rel}, n_{\text{logiciel}}}$ (%)
9.039	10.131	106.6	100	0.066
8.032	9.002	94.7		-0.053
9.343	10.472	110.2		0.102
8.203	9.194	96.7		-0.033
8.117	9.098	95.7		-0.043
8.821	9.886	104.0		0.040
8.364	9.375	98.6		-0.014
7.889	8.842	93.0		-0.070
7.965	8.928	93.9		-0.061
9.030	10.121	106.5		0.065
$b_{\text{rms}, \text{rel}, n_{\text{logiciel}}}$				5.91

Le biais obtenu est alors le même que celui obtenu par l'application de la norme prenant en compte le rendement moyen comme référence.

5 CONCLUSION

Le logiciel MUKit développé par le SYKE et la norme NF ISO 11352 se sont appuyés sur le même document de travail : le rapport NORDTEST TR 537. Les tests réalisés à partir de données issues des exemples présentés dans la norme et de données de validation d'un laboratoire de routine ont permis de montrer que d'une manière générale, le logiciel était en accord avec les prescriptions de la norme.

Quelques différences entre la norme et le logiciel ont été observées :

- nombre d'essais minimum pour l'estimation des erreurs aléatoires :
 - deux mesures minimum pour le logiciel
 - huit mesures minimum pour la norme
- prise en compte du rendement : la norme permet à l'utilisateur de calculer le biais du laboratoire en se basant sur le rendement moyen et non le rendement théorique de 100%, s'il applique un facteur de correction sur son résultat final. Dans le logiciel, le calcul par défaut est basé sur un biais relatif calculé avec une valeur cible de 100%. Pour le cas d'un biais relatif calculé en se basant sur le rendement moyen, il faut rentrer dans le logiciel les résultats corrigés du rendement moyen (fenêtre p25). Dans ces conditions le calcul du biais relatif fait par le logiciel MUKIT sera identique à celui obtenu en prenant l'approche du rendement moyen développée dans la norme NF ISO 11352.

L'utilisateur devra être vigilant sur ces points lorsqu'il utilisera le logiciel.

Le logiciel MUKit est d'une utilisation simple permettant d'établir une incertitude finale élargie sur un résultat de mesure en quelques minutes à partir de données de caractérisation initiale déjà disponibles dans le laboratoire. Il devrait donc être apprécié par les laboratoires d'analyse n'ayant pas encore développé leur propre logiciel ou feuille de calcul.

Comme tout logiciel, les calculs finaux dépendent de la pertinence des données introduites ainsi que du choix judicieux des échantillons ayant servi à produire ces données. C'est pourquoi le LNE propose d'accompagner la prise en main de cet outil par les laboratoires en organisant des journées techniques dédiées à ce sujet.

Cette approche permet une estimation des incertitudes à des niveaux déterminés de concentration. Par ailleurs, pour extrapoler à différents niveaux de concentrations, AQUAREF, dans son programme d'action, aborde cette problématique et plus particulièrement dans le rapport « Modélisation d'incertitudes d'analyse physico-chimique » de JP. Ghestem, 2013.

ANNEXE I

Utilisation du logiciel MUKit

1. Page d'accueil

Method Specification

Reports

Specify Measurand

Method Name Measured Unit

Analysis method (Analyzer etc.) Analyte Matrix

Sample preparation Other

Analysed Concentration Levels

Limit Low	Limit High	Reproducibility Method*	Bias Method**	u(Rw) (%)	u(bias) (%)	Expanded Uncertainty (%)

Add Edit Remove

* Repeatability within laboratory, u(Rw) ** Method and laboratory bias, u(bias)

Spécification de la méthode

Renseigner le nom de la méthode pour laquelle le calcul d'incertitudes sera réalisé ainsi que les paramètres qui lui sont associés (nom de la méthode d'analyse, analyte, matrice, préparation d'échantillon, autres...).

La méthode peut être divisée en plusieurs domaines de concentration. Dans le tableau *Analysed Concentration Levels*, seront renseignés les différents calculs d'incertitudes réalisés par gamme de concentration pour la méthode.

Les calculs qui ont été enregistrés incomplets, apparaîtront dans ce tableau en rouge mais ne seront pas inclus dans les rapports (ou résumés des résultats).

Le bouton *Reports* permet d'accéder directement à la fenêtre des rapports.

Il est possible d'agir sur les différentes lignes présentes dans le tableau *Analysed Concentration Levels* pour :

- **modifier un calcul**, sélectionner la ligne concernée (en cliquant dessus) et appuyer sur *Edit*
- **supprimer un calcul**, sélectionner la ligne concernée et appuyer sur *Remove*
- **créer un nouveau calcul**, appuyer sur *Add*. Une nouvelle fenêtre s'ouvre.

2. Création d'une estimation de l'incertitude pour une gamme de travail

A tout moment, il est possible d'enregistrer un calcul d'incertitude incomplet en utilisant la touche *Save unfinished*.

Paramètres

Renseigner les concentrations du domaine de travail dans *Concentration Range*.

Choisir les approches utilisées avec les menus déroulants pour :

- **la reproductibilité intra laboratoire $u(Rw)$** (échantillon de contrôle suivant l'ensemble du processus analytique ou échantillon de contrôle + répliques d'échantillon de routine)

- le calcul du biais de la méthode et du laboratoire $u(\text{bias})$ (matériau de référence certifié ou échantillon de contrôle, essais inter laboratoires et études des rendements).

3. Différents cas de figure possibles

3.1 Reproductibilité intra laboratoire

Echantillon de contrôle suivant l'ensemble du processus analytique

Uncertainty Calculation for a Concentration Range

Quantifying measurement uncertainty for a certain concentration level
Control Samples

Save Unfinished Cancel Settings Parameters > Control Samples > Certified Reference ... > Results

Control Samples ⓘ Bring from Worksheet

Standard Deviation (%) *

Average Concentration ($\mu\text{g/l}$) **

Number of Measurement Results **

Date of First Measurement **

Date of Last Measurement **

Matrix **

Additional Information

Back Next

* Compulsory fields for the counting.
** Fields needed for a complete Nordtest Report.

Pour importer les résultats d'une feuille de calcul

Remplir les différents champs. Il est possible de rentrer directement l'écart type (%) ou bien d'importer des résultats à partir d'une feuille de calcul en cliquant sur *Bring from Worksheet*.

Standard deviation for controls samples from worksheet

Delete Selection LIMS Import X-Chart X

Paste from Excel Goto Error

Settings

1. Result

Standard deviation (%) Average concentration Number of results

Cancel OK

Il est possible de coller des valeurs à partir d'un fichier Excel : sélectionner une cellule dans le tableau et copier les valeurs en utilisant la touche *Paste from Excel* ou bien « Ctrl-V ». Le logiciel calculera l'écart type (%), la concentration moyenne et le nombre d'essais. Chaque valeur est surlignée. Les significations des couleurs sont :

- **verts** : la valeur < 50% de la valeur moyenne,
- **jaunes** : la valeur > 50% de la valeur moyenne,
- **rouge** : le résultat est invalide (pour passer d'une valeur invalide à une autre cliquer sur *Goto Error*).

Remarque : la feuille ne pourra pas être validée tant que les résultats invalides n'auront pas été corrigés (bouton Ok restera inactif).

Pour effacer une ligne, sélectionner la ligne concernée puis cliquer sur *Delete selection*.



Il est possible de rentrer au minimum 2 valeurs dans le logiciel alors que la norme demande au moins 8 valeurs.

Echantillon de contrôle + répliques d'échantillon de routine

Uncertainty Calculation for a Concentration Range

Quantifying measurement uncertainty for a certain concentration level
Routine Replicates

Save Unfinished Cancel Settings Parameters > Routine Replicates > Control Samples > Certified Reference ... > Results

Routine Replicates ⓘ Bring from Worksheet

Standard Deviation From Range (%) *

Number of Measurement Results **

Minimum Concentration **

Maximum Concentration **

Replicate Count **

Date of First Measurement **

Date of Last Measurement **

Additional Information

Back Next

* Compulsory fields for the counting.
 ** Fields needed for a complete Nordtest Report.

Compléter la fenêtre suivante de la même manière que pour l' échantillon de contrôle suivant l'ensemble du processus analytique : renseigner les différents champs. Il est possible de rentrer directement l'écart type (%) ou bien d'importer des résultats d'une feuille de calcul.



Il est possible de rentrer au minimum un échantillon de routine analysé en double dans le logiciel alors que la norme demande au moins huit valeurs.

3.2 Calcul du biais de la méthode et du laboratoire

Matériau de référence certifié

Uncertainty Calculation for a Concentration Range

Quantifying measurement uncertainty for a certain concentration level
Certified Reference Materials

Save Cancel Settings Parameters > Control Samples > Certified Reference ... > Results

New CRM ⓘ Bring from Worksheet

Standard Deviation of Measured Conc. (%) *

Number of Measurements *

Certified Concentration (µmol/l) *

Date of Last Measurement **

Additional Information

Measured Concentration (µmol/l) *

Standard Uncertainty of Certified Conc. (%) *

Date of First Measurement **

Matrix **

Add Cancel

CRMs

Certified Concentration	Certified Conc Uncertainty (%)	Measured Concentration	Measured Sd (%)	Measure Count	Date of First	Date of Last	Matrix	Additional Information
2.43	5.64	2.336	5.21	30				

Remove Edit

Back Next

* Compulsory fields for the counting.
 ** Fields needed for a complete Nordtest Report.

New CRM

Les résultats de laboratoire peuvent être importés sur une feuille de calcul suivant la même procédure que pour les échantillons de contrôle.

Les valeurs peuvent être également directement renseignées dans les cases vides (si l'échantillon de contrôle utilisé n'est pas un MRC, il est nécessaire de connaître sa concentration et son incertitude associée).

- **Pour les champs *Standard deviation of measured conc. (%)*, *Measured concentration ($\mu\text{mol/l}$)* and *Number of measurements*:** rentrer les valeurs manuellement ou bien compléter la feuille de calcul (*Bring from Worksheet*).
- **Pour les champs *Certified concentration ($\mu\text{mol/l}$)* and *Standard uncertainty of certified conc (%)* :** rentrer les valeurs du certificat du MRC ou celles de l'échantillon de contrôle.

Lorsque tous les champs sont renseignés, appuyer sur **Add** pour ajouter le calcul dans la fenêtre CRMs.

Pour ajouter des MRC ou échantillons de contrôle, appuyer sur **Edit**. Une fenêtre **New CRM** vierge apparaît. Recommencer l'étape précédente.

Pour supprimer une ligne de calcul de la fenêtre **CRMs**, sélectionner la fenêtre concernée et appuyer sur **Remove**.

Pour modifier une ligne de calcul de la fenêtre **CRMs**, sélectionner la ligne concernée et appuyer sur **Edit**. Réaliser les modifications dans la fenêtre **New CRM** et appuyer sur **Add** pour valider les modifications.

Un rapport est alors disponible en appuyant sur **Next**.

Essais inter laboratoires

Uncertainty Calculation for a Concentration Range

Quantifying measurement uncertainty for a certain concentration level
Interlaboratory Comparisons

Save Unfinished Cancel Settings Parameters > Control Samples > Interlaboratory Comp... > Results

New Comparison ⓘ

Robust mean or Median used as Consensus value for counting Standard Deviation *

☐ Between Laboratory Standard Deviation (%) ⓘ

Unit **

Measured Concentration *

Assigned Value *

Number of Participating Laboratories *

Date of Measurement **

Matrix **

Analyte **

Proficiency Test Provider **

Additional Information

Add Cancel

Unit	Measured Concentration	Assigned Concentration	Participant Count	Between Labs Sd (%)	Analyte	Matrix	Date	Arranger	Additional Information
Cocher cette case si la moyenne robuste ou la médiane a été utilisée									

Import from Web Service Edit Remove

Back

* Compulsory fields for the counting.
** Fields needed for a complete Nordtest Report.

Next

New comparison

Il n'est pas recommandé d'utiliser cette approche si s_R ou le nombre de laboratoires varient beaucoup entre les comparaisons.

- **Robust mean or Median used as consensus value for counting Standard Deviation** : cocher la case (milieu gauche) si la moyenne robuste ou la médiane a été utilisée. Dans le cas contraire, la moyenne arithmétique sera prise en compte implicitement.

- **Between Laboratory Standard Deviation (%)** :

- si s_R ou le nombre de participants varient beaucoup entre les comparaisons, il est alors plus approprié d'utiliser un écart type relatif combiné,
- si l'organisateur d'essais inter laboratoires donne l'écart type robuste, il doit être multiplié par 1,25 pour être comparable au s_R du document Nordtest TR537 (p23)

- **Number of participating laboratories**

Il faut un minimum de 6 essais inter laboratoires pour le calcul d'incertitude. Si le nombre d'essais est inférieur à 6, le bouton *next* est inactif. Il n'est pas possible de passer à l'étape suivante. Ce chiffre est en accord avec le nombre d'essais minimum recommandé par la norme.

Etudes de rendements

Uncertainty Calculation for a Concentration Range

Quantifying measurement uncertainty for a certain concentration level
Recovery Tests

Save Unfinished Cancel Settings Parameters > Routine Replicates > Control Samples > **Recovery Tests** > Results

Uncertainty in the analyte added

Uncertainty of the Standard Solution Concentration (%) *

Volume Measurement's Standard Uncertainty (%) 7.2 *

Standard Solution Concentration and Unit ** 1 et 5 µg/l

Additional Information
Incertitude max.

New Test

Recovery (%) *

Approximated Final Concentration and Unit **

Amount of Standard Solution and Unit

Date of Measurement ** jeudi 19 septembre 2013

Add Cancel

Tests

Date	Recovery (%)	Standard Solution Amount	Approximated Final Concentration
07/06/2013	103.2	250 µl d'une sol. f...	5 µg/l
17/06/2013	93.62	50 µl d'une sol. fill...	10 µg/l
17/06/2013	98.99	200 µl d'une sol. f...	40 µg/l

Edit Remove

Back Next

* Compulsory fields for the counting.
** Fields needed for a complete Nordtest Report.

Uncertainty in the analyte added

- **Uncertainty of Standard Solution Concentration (%)** : Incertitude type relative de la solution utilisée pour l'ajout.

- **Volume Measurement's Standard Uncertainty (%)** : Cette valeur est généralement fournie dans les spécifications de la pipette ou bien utiliser les valeurs spécifiées par le laboratoire.

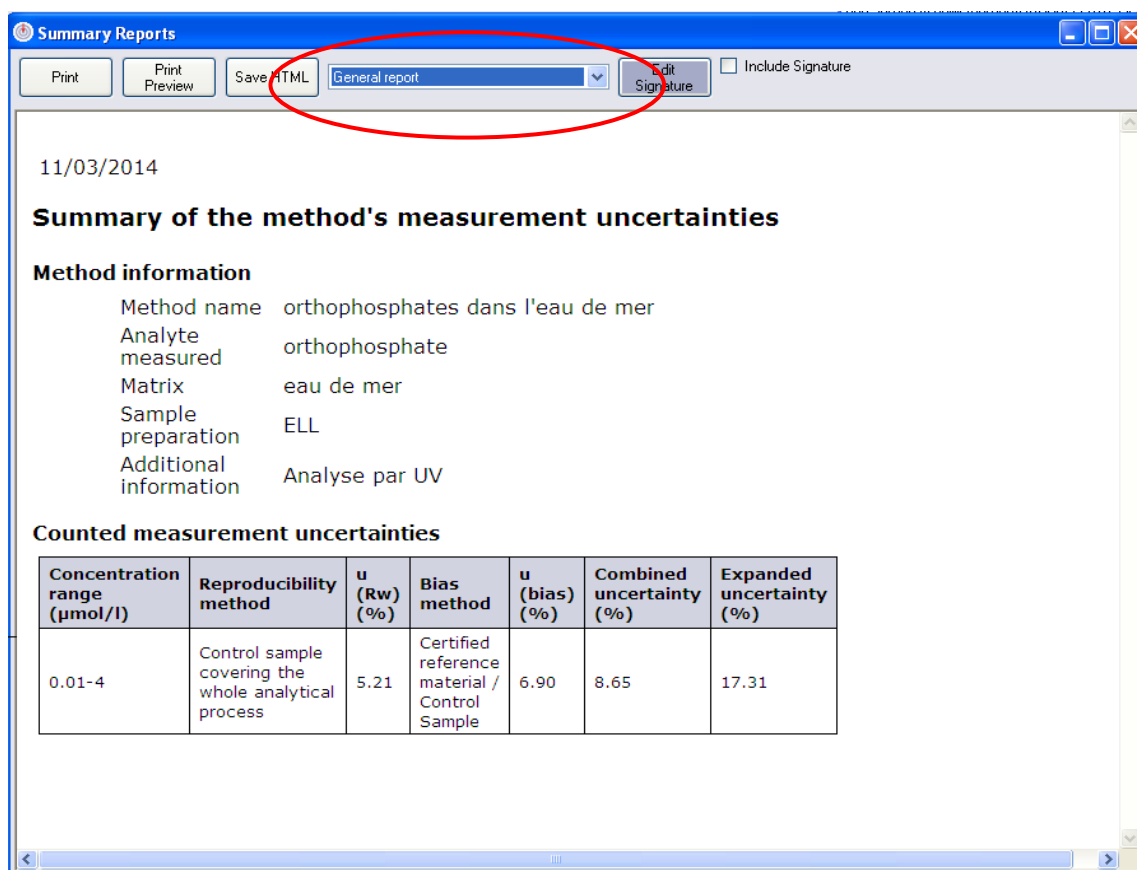
New test

Reporter les résultats sous forme de valeur relative pour plusieurs tests de rendements. Il est nécessaire de rentrer un minimum de 6 résultats pour le calcul des incertitudes. Si le nombre d'essais est inférieur à 6, le bouton *Next* sera inactif et un point d'exclamation apparaîtra sur le bouton « Cancel ». Ce chiffre est en accord avec le nombre d'essais minimum recommandé par la norme.

4. Rapport

Quand un calcul d'incertitude est achevé, la dernière page est consacrée au rapport. A partir de l'écran des méthodes (p 1), il est possible d'ouvrir les rapports avec la touche *Report* :

- rapport général qui contient les principaux résultats



11/03/2014

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name orthophosphates dans l'eau de mer
 Analyte measured orthophosphate
 Matrix eau de mer
 Sample preparation ELL
 Additional information Analyse par UV

Counted measurement uncertainties

Concentration range (µmol/l)	Reproducibility method	u (Rw) (%)	Bias method	u (bias) (%)	Combined uncertainty (%)	Expanded uncertainty (%)
0.01-4	Control sample covering the whole analytical process	5.21	Certified reference material / Control Sample	6.90	8.65	17.31

- rapport Nordtest qui est généré pour chaque calcul d'incertitude.

Summary Reports

Print Print Preview Save HTML Nordtest report 0.01 - 4 µmol/l Edit Signature ☐ Include Signature

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	orthophosphates dans l'eau de mer	19/09/2013								
1	Specify Measurand	Analyte measured: orthophosphate Concentration range: 0.01 - 4 µmol/l Matrix: eau de mer Analysis method: blablalabla Sample preparation: ELL Additional information: Analyse par UV									
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ Control sample that covers all the steps in the analytical process	Control samples: Period of measurements: 04/03/2013 - Number of control samples: 30 Average concentration: 2.336333 µmol/l Standard deviation, S_{Rw} : 5.2113 % $u(R_w) = S_{Rw} = 5.2113 \%$									
	Quantify method and	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>2.43 µmol/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>5.6400 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>2.336 µmol/l</td> </tr> </tbody> </table>		i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	2.43 µmol/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	5.6400 %	Measured concentration, c_i	2.336 µmol/l
i	1										
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	2.43 µmol/l										
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	5.6400 %										
Measured concentration, c_i	2.336 µmol/l										

Les rapports peuvent être imprimés ou sauvés sous forme html.

5. Settings

Settings

General Lims Proficiency Tests

Language
English

Company

User

Number of Decimal Places (Percentage) ⓘ
4 *

Decimal Places of Expanded Uncertainty (Percentage)
4 *

☐ Always Round Up Expanded Uncertainty

Maximum Number of Decimal Places (Concentration) ⓘ
6 *

Cancel Save

Il est possible de choisir la langue : anglais ou finlandais. Mais également de rentrer le nom de l'entreprise et de l'utilisateur qui apparaîtront sur le rapport.

- **Number of Decimal Places (Percentage)** : définir le nombre de décimales pour les valeurs en pourcentage autres que les incertitudes élargies
- **Decimal Places of Expanded Uncertainty (Percentage)** : définir le nombre de décimales pour les incertitudes élargies
- **Maximum Number of Decimal Places (Concentration)** : définir le nombre de décimales pour les valeurs en concentration

Ces paramètres ne seront appliqués qu'aux rapports et à la page méthode