



Synthèse des essais interlaboratoires sur site (2017/2018) : incertitude profession et incertitude du participant

(Ronan Charpentier)

Journée Technique AQUAREF – 10/12/2018



- Présentation des essais
- Incertitude de la Profession
 - Valeurs de fidélité des mesures *in situ*
 - Valeurs de fidélité des échantillonnages
 - Comparaison aux valeurs de fidélité des analyses en laboratoire
- Incertitude participant
 - Utilisation des EIL pour estimer son incertitude
 - Vérifier son incertitude avec les EIL : zêta-score
- Conclusion

- 4 essais réalisés en collaboration avec AQUAREF:
 - Oise (juin 2017 et septembre 2018)
 - Nord (mai 2018)
 - Rhône (octobre 2018)

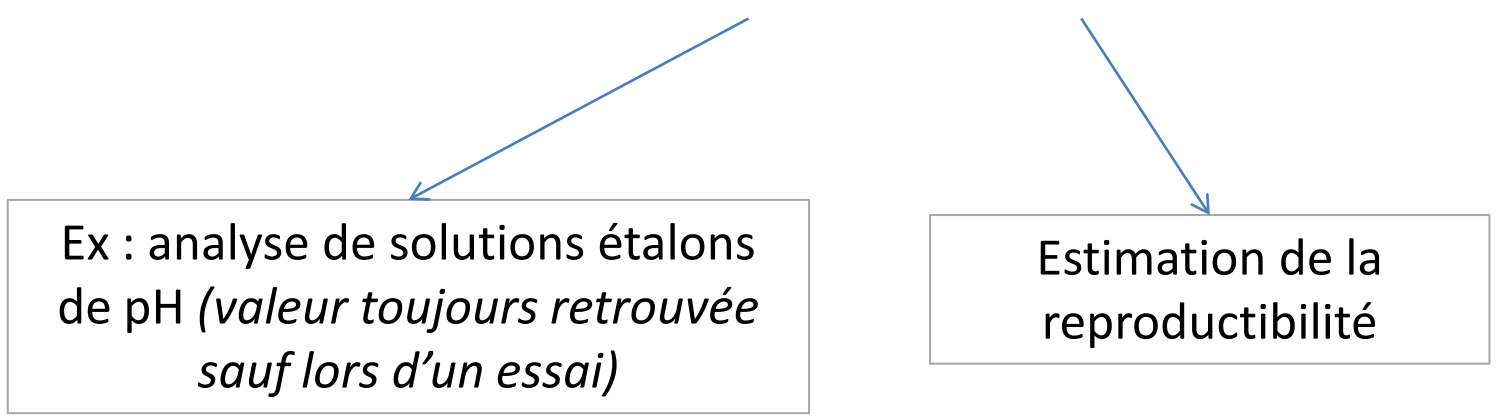
- Au moins 3 sites lors de chaque essai :



- Nombre de participants : 8 à 14 participants
- Paramètres *in situ* : pH, conductivité à 25°C, oxygène dissous et taux de saturation en oxygène, turbidité, température, (*limpidité au disque de Secchi*)
- Echantillonnage : MEST, P_{total} , NO_3^- , Ca^{2+} , COD + polluants (Ex : AMPA) + *Escherichia coli*, Entérocoques intestinaux

- Estimation de l'incertitude de la profession lors des EIL

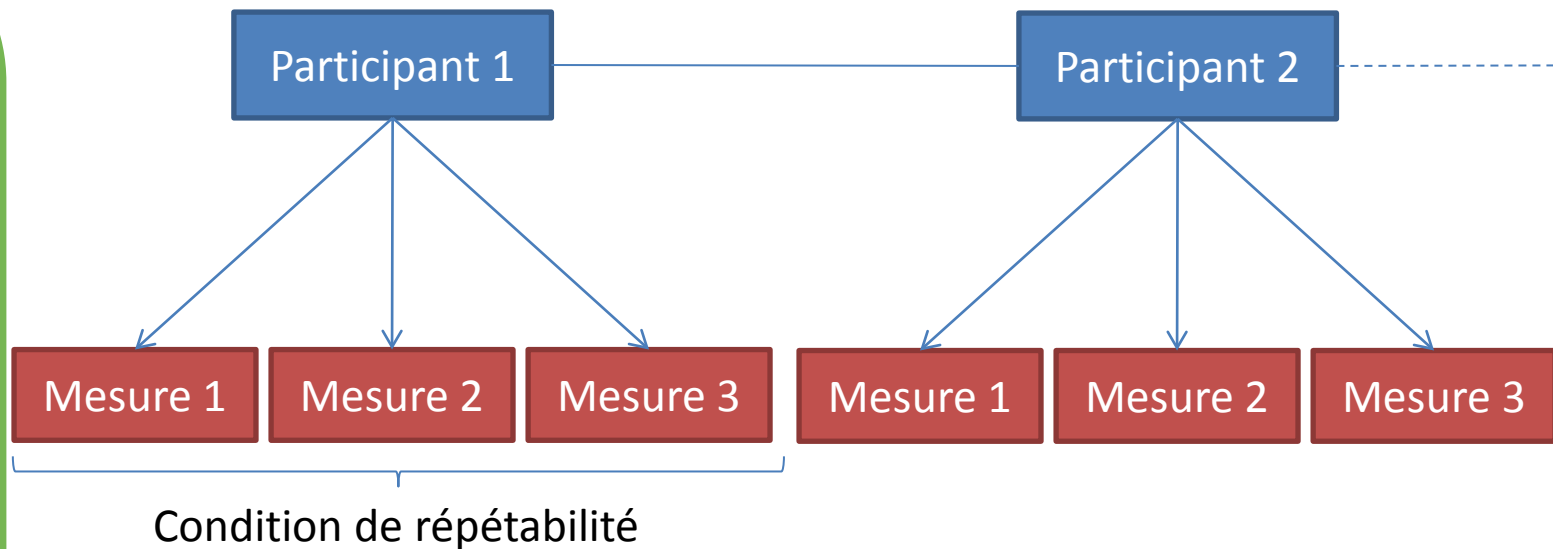
Incertitude = Biais + Fidélité



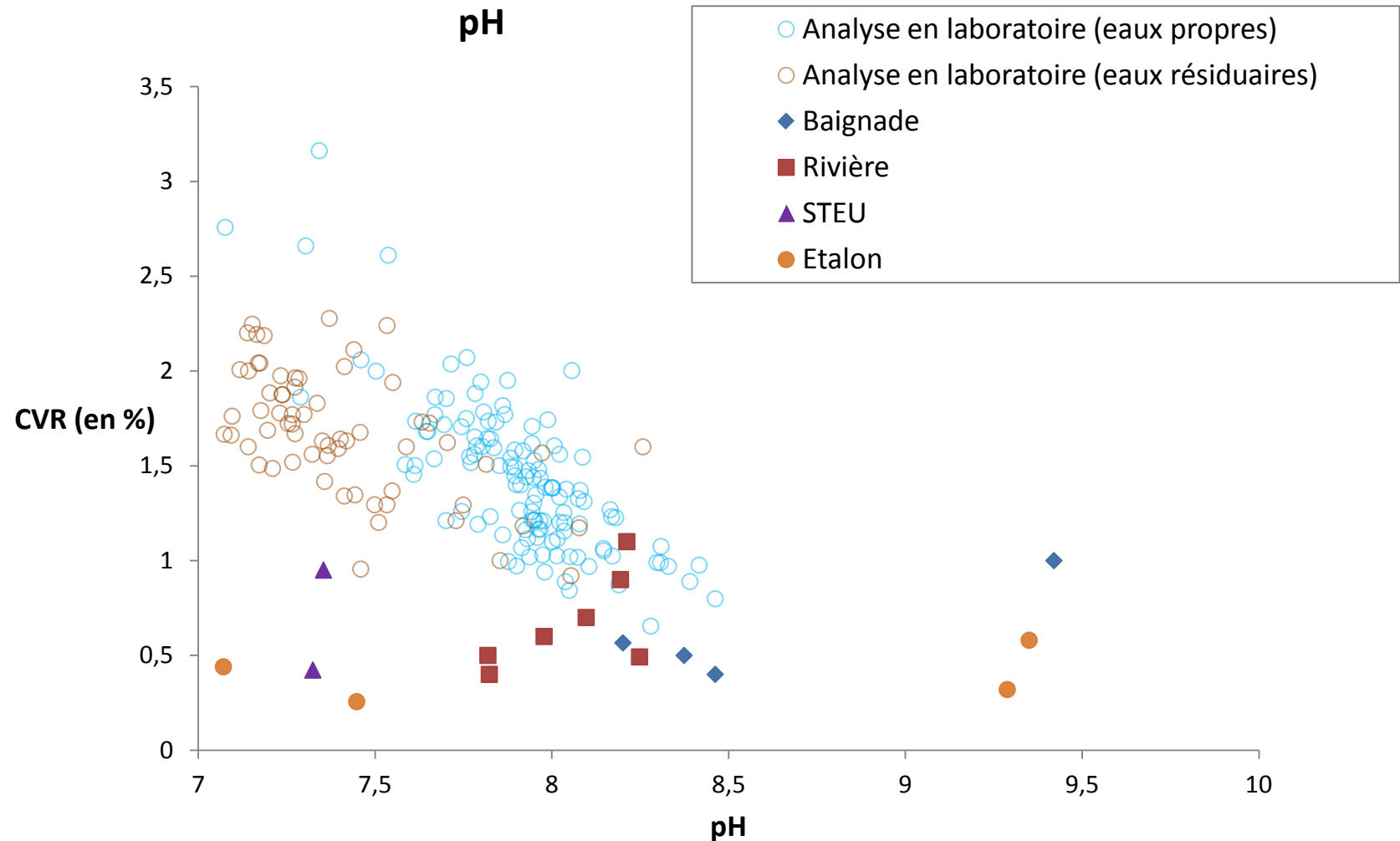
Ex : analyse de solutions étalons de pH (*valeur toujours retrouvée sauf lors d'un essai*)

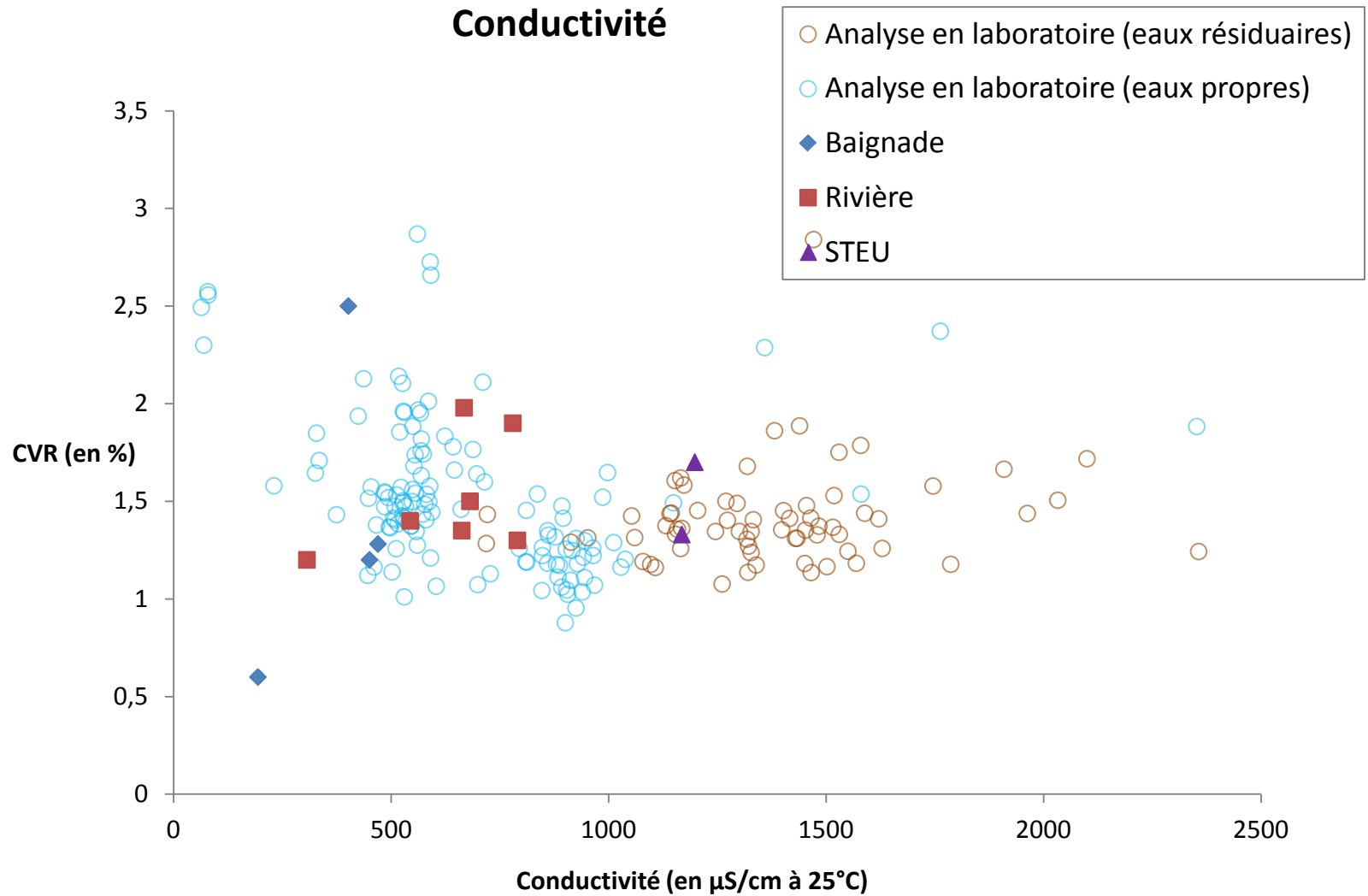
Estimation de la reproductibilité

- Estimation des valeurs de fidélité des mesures *in situ*

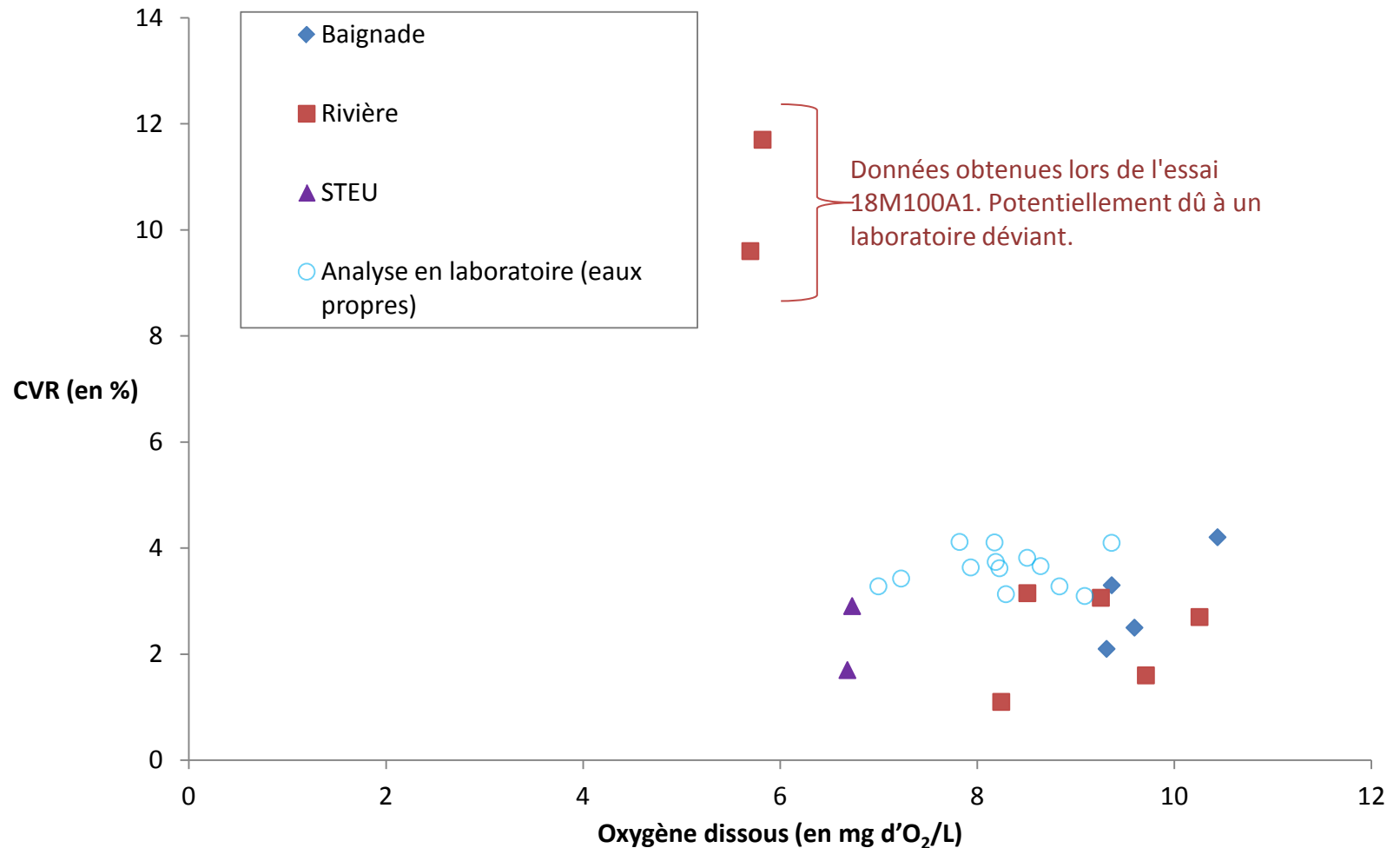


Estimation de la répétabilité et de la reproductibilité

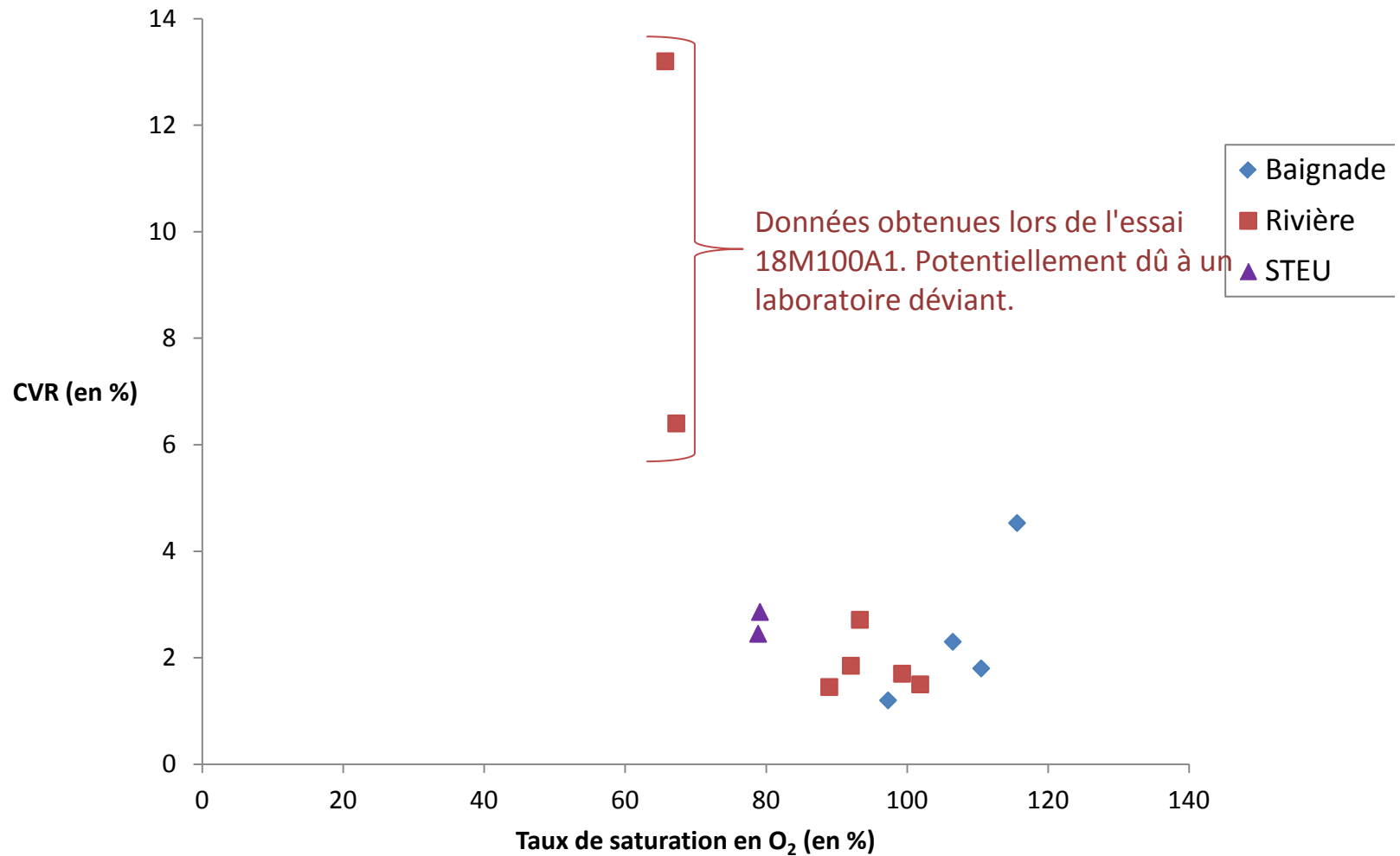


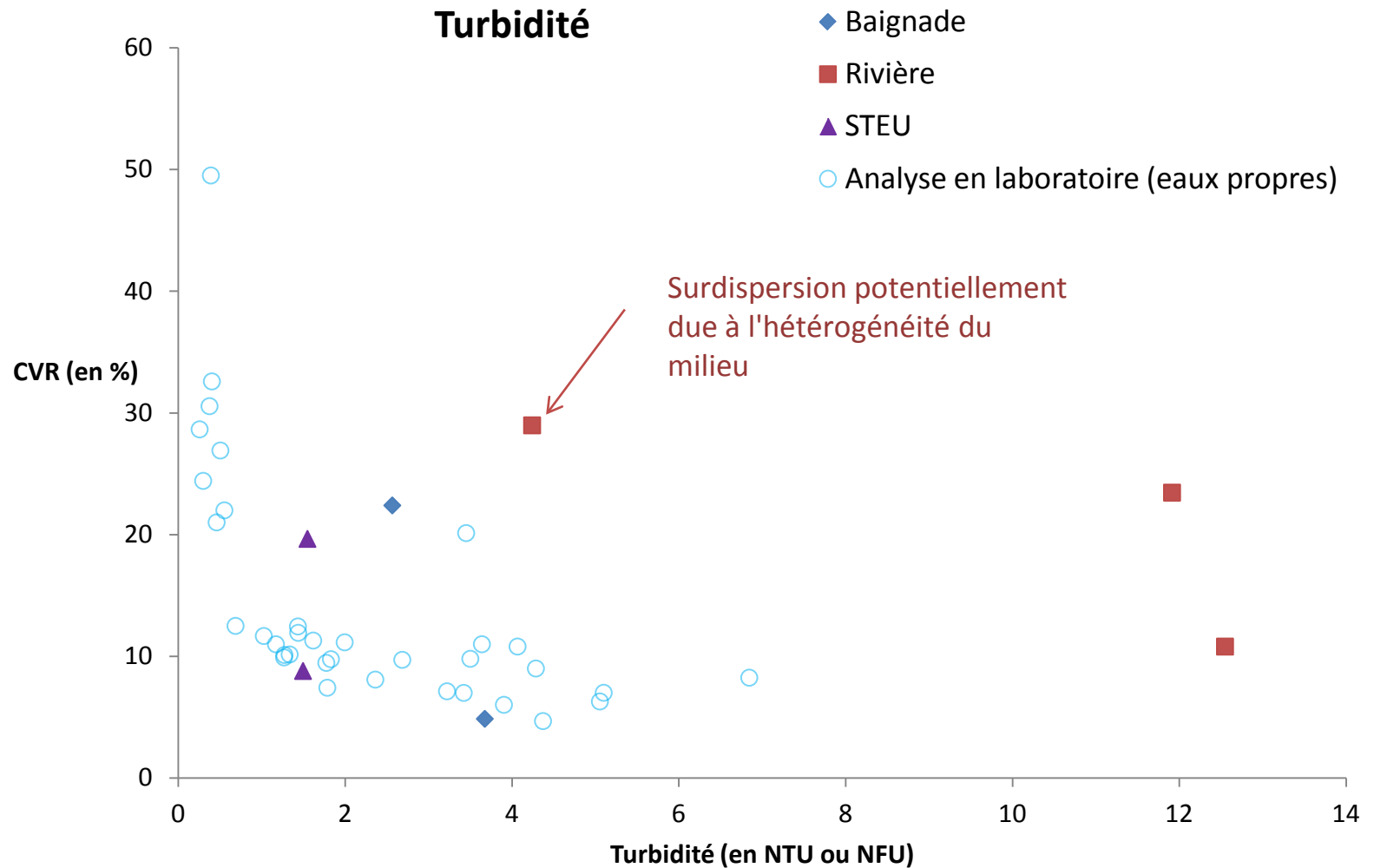


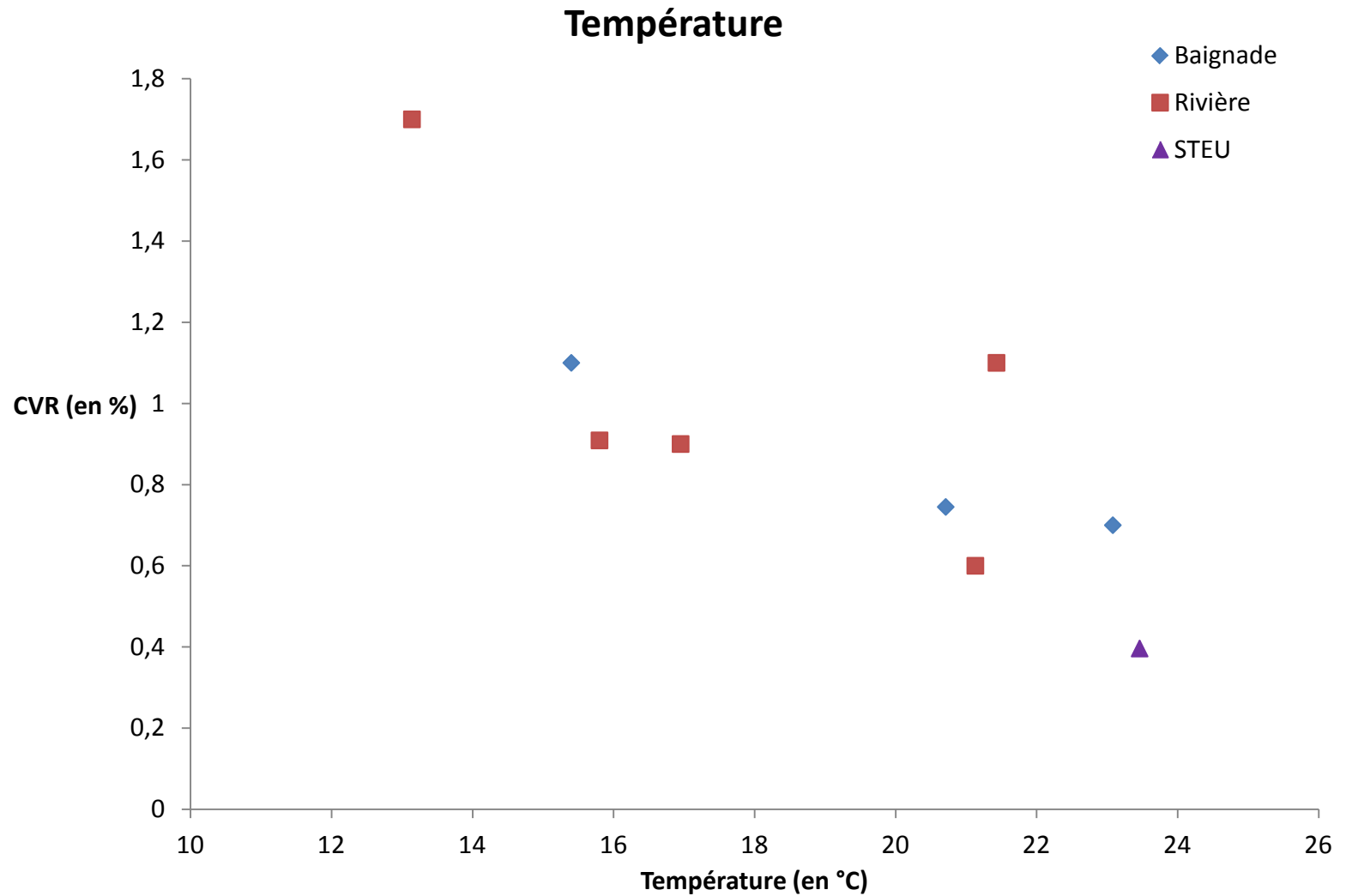
Oxygène dissous



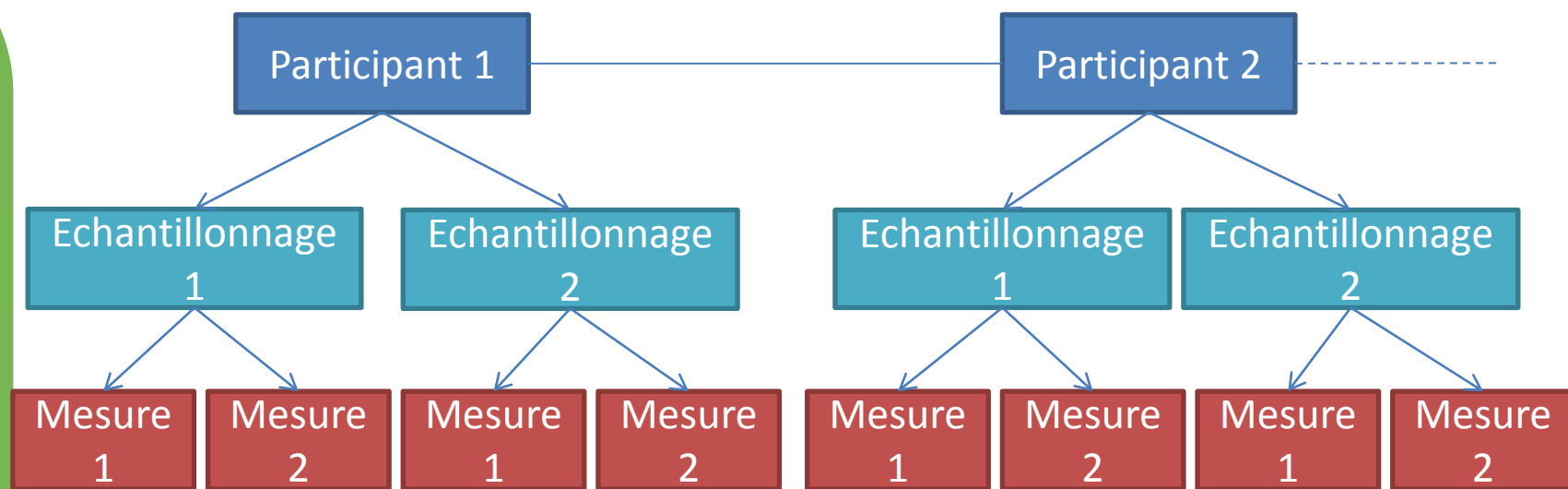
Taux de saturation en oxygène



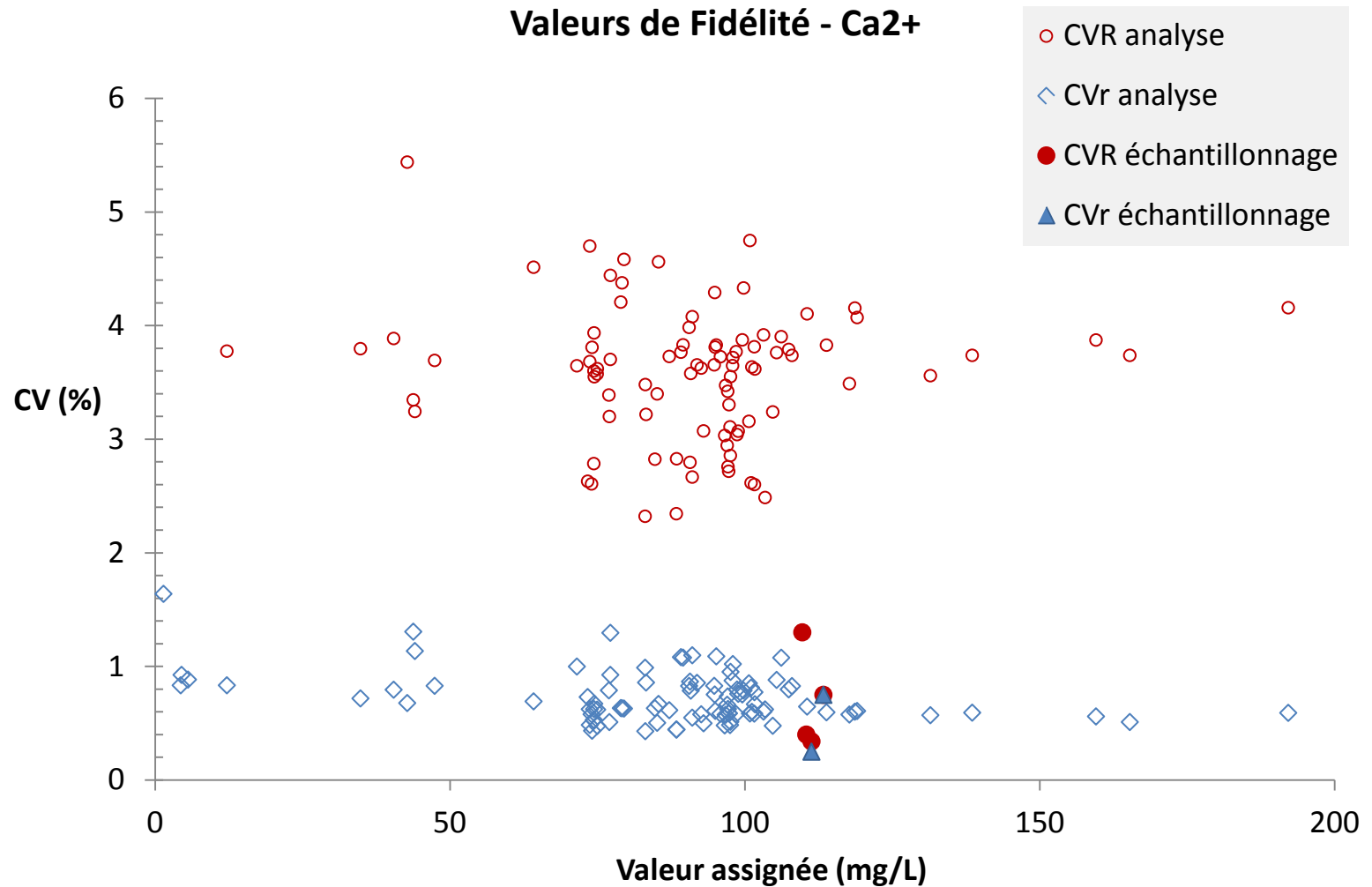




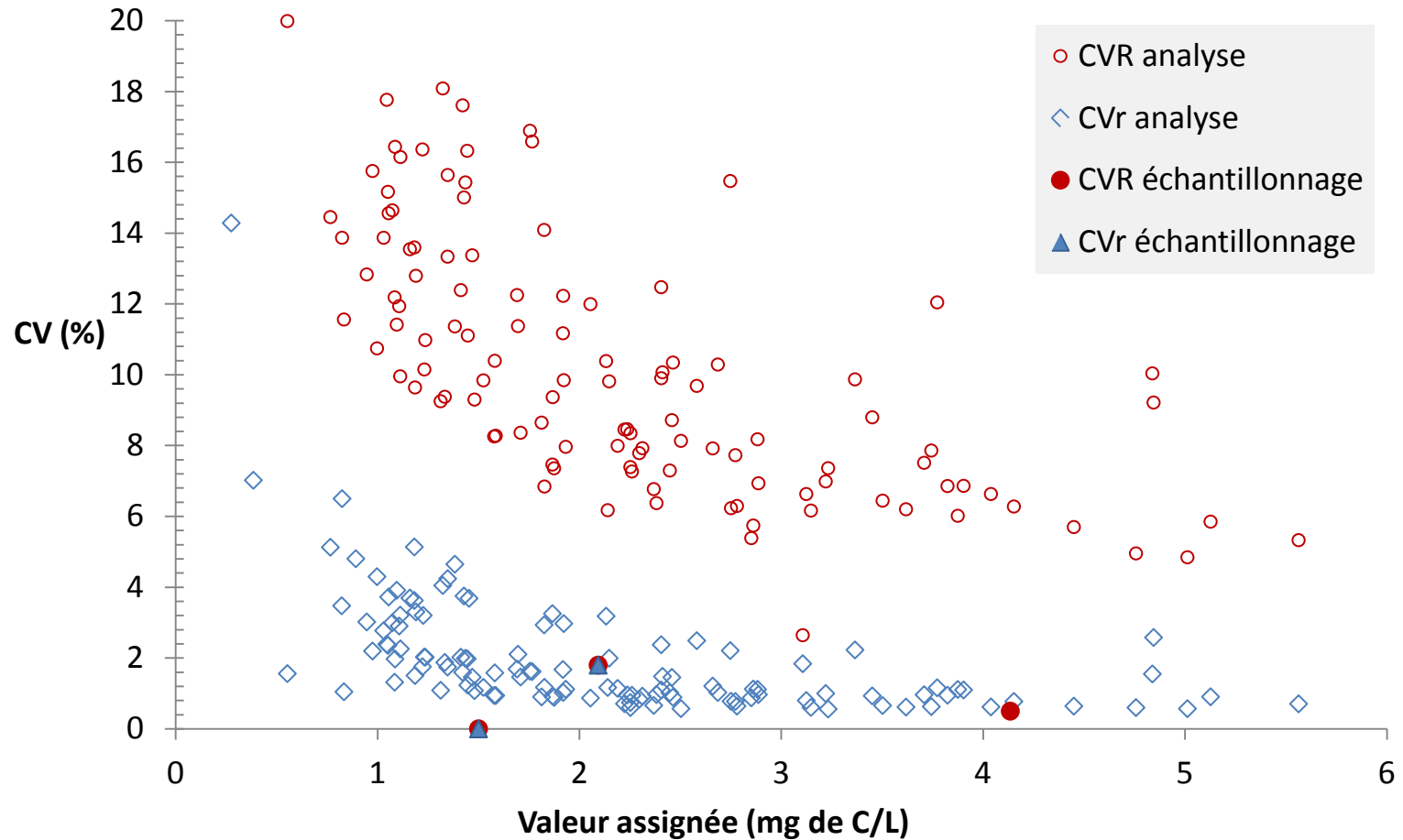
- Estimation des valeurs de fidélité de l'échantillonnage



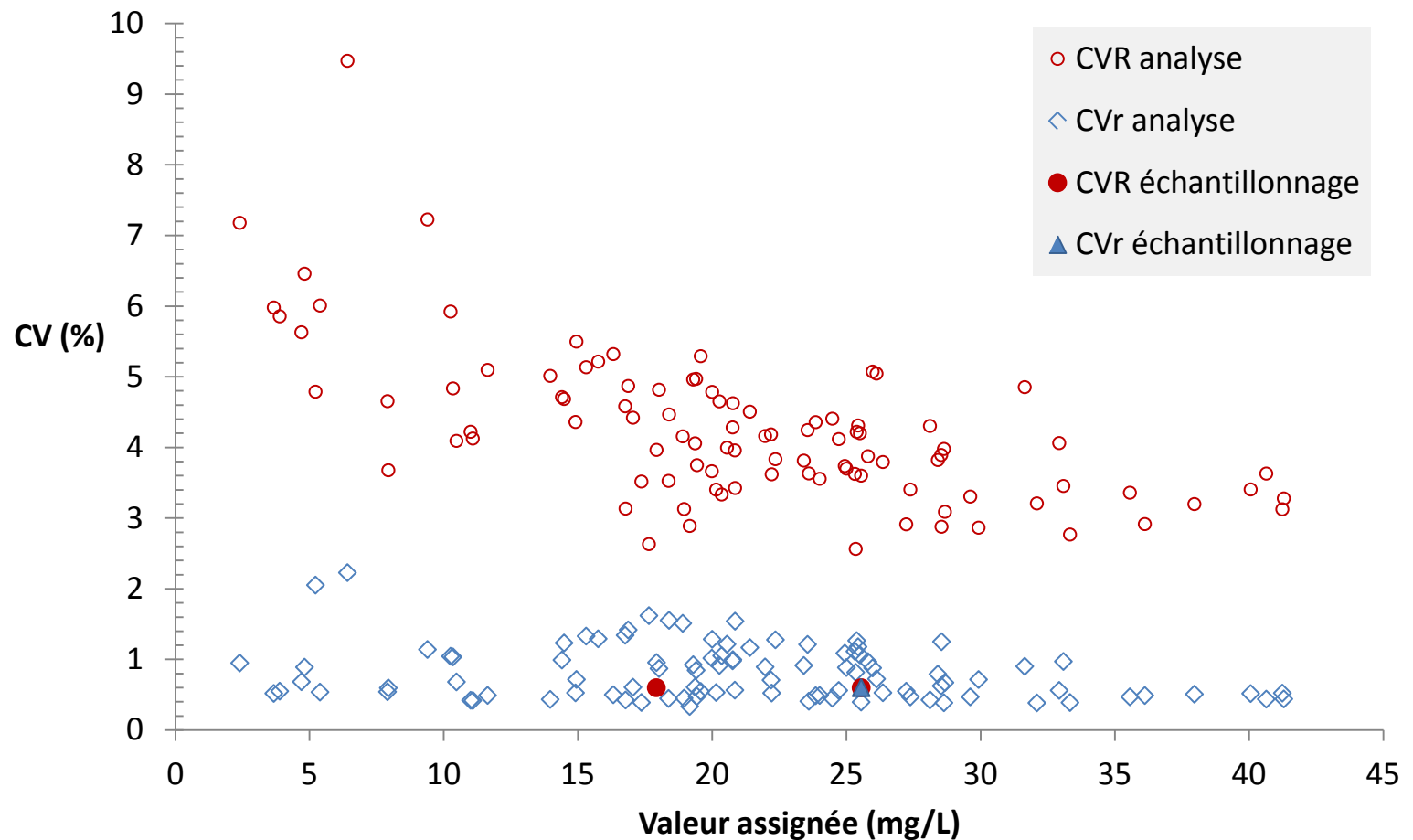
Estimation de la répétabilité et de la reproductibilité de l'échantillonnage indépendamment de l'analyse



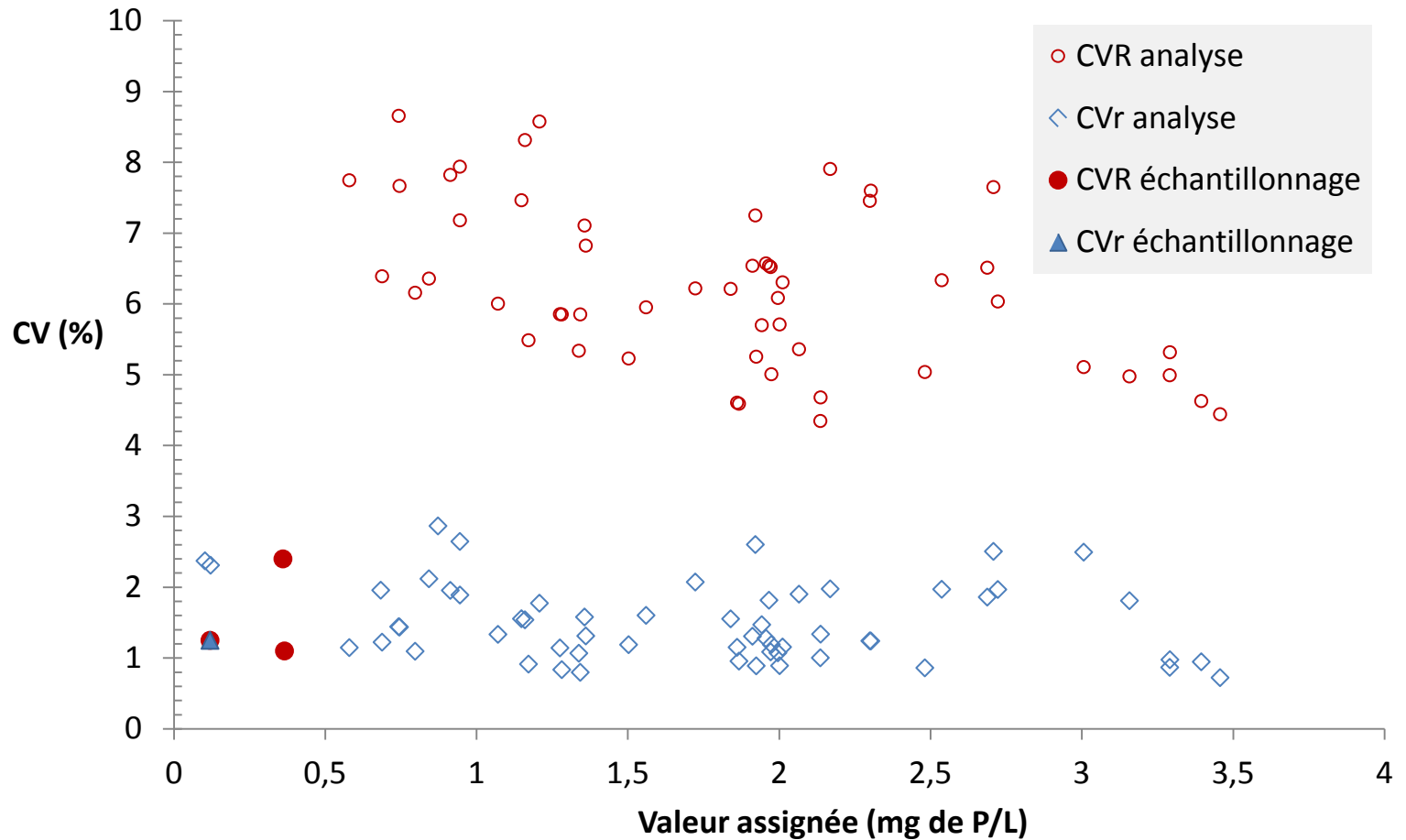
Valeurs de Fidélité - COD



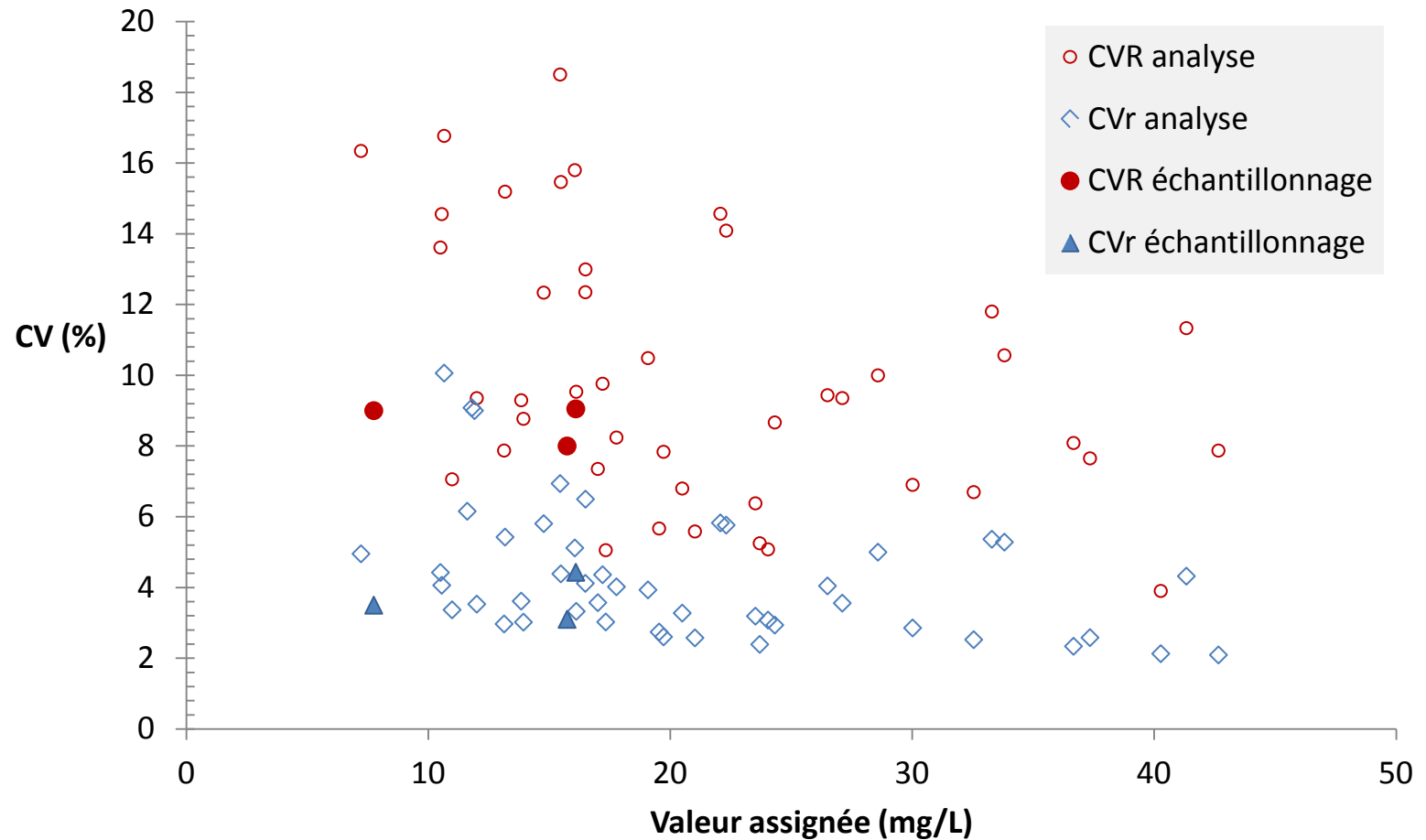
Valeurs de Fidélité - NO_3^-

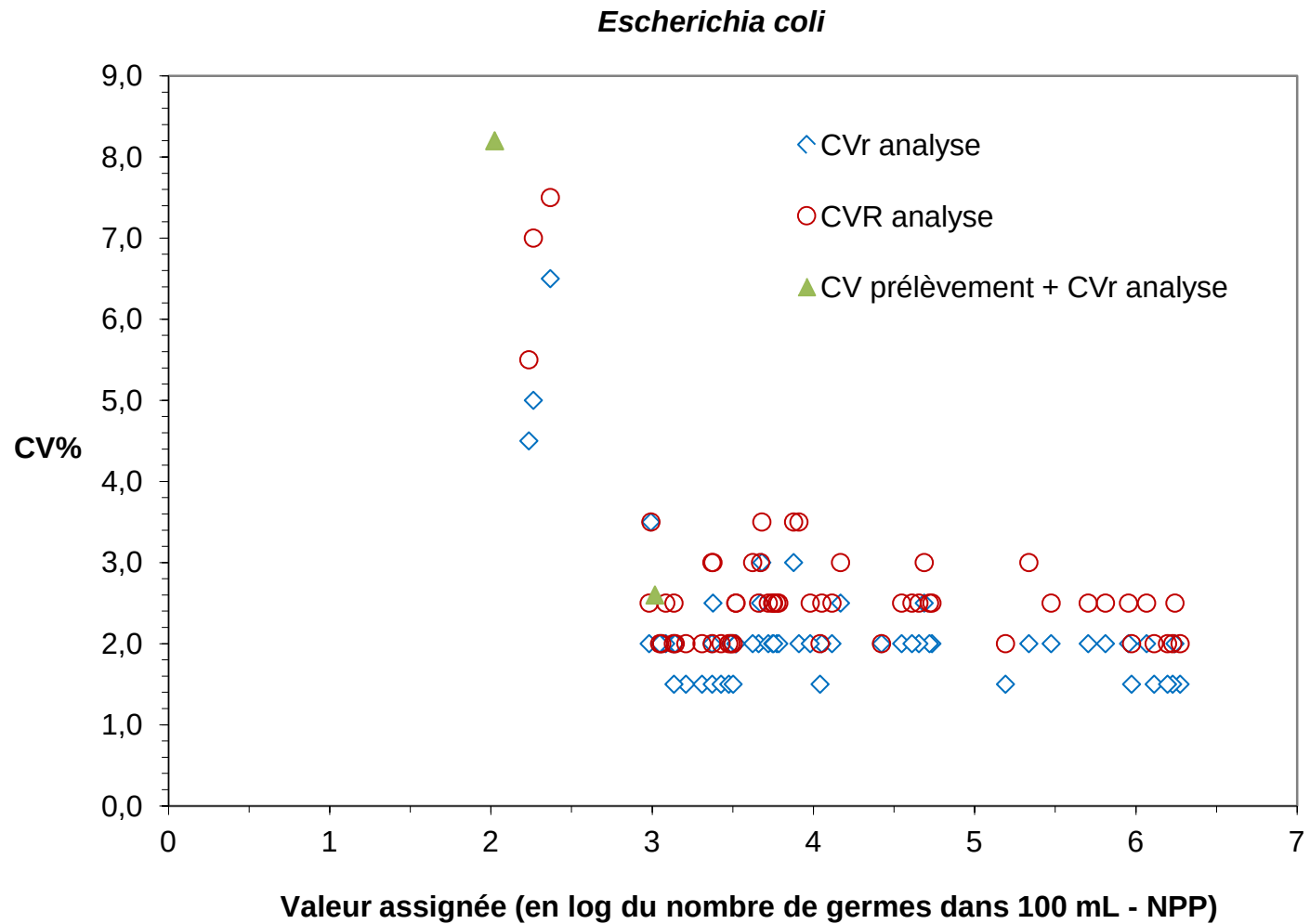


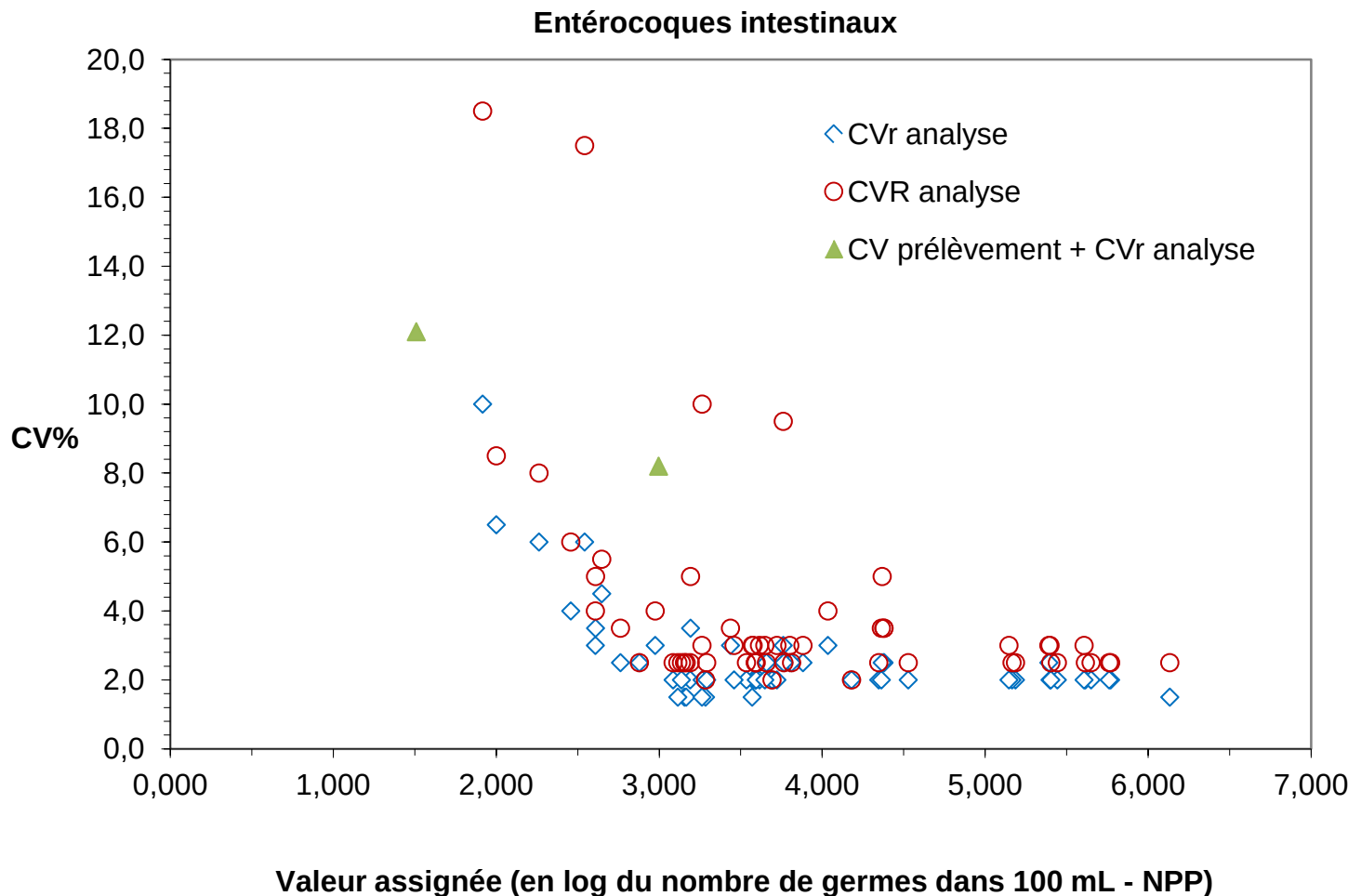
Valeurs de Fidélité - P total



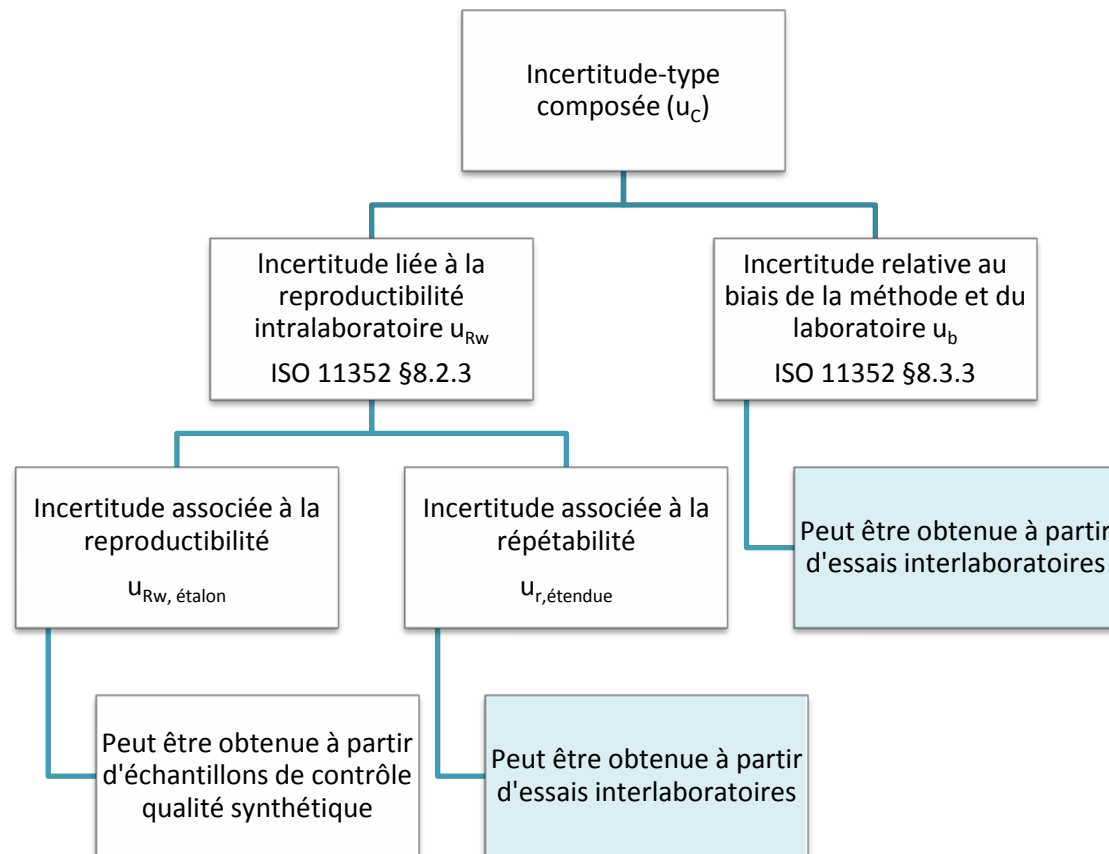
Valeurs de Fidélité - MEST







- Estimation de son incertitude de mesure avec les résultats d'EIL (Norme NF EN ISO 11352)



Calcul de l'incertitude-type relative du biais : $u_{b,rel}$

$$m_{diff,rel} = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{m_k - m}{m}\right)^2}{n}}$$

Avec :

n , le nombre de site analysés / prélevés

m_k , la moyenne des mesures du laboratoire

m , la valeur assignée

$$u_{moy,rel} = \frac{\sum u_{m,rel}}{n}$$

Avec :

u_m , l'incertitude-type sur la valeur assignée

$$u_{m,rel} = \frac{u_m}{m}$$

$$u_{b,rel} = \sqrt{m_{diff,rel}^2 + u_{moy,rel}^2}$$

Calcul de l'incertitude-type relative de la reproductibilité intralaboratoire : $u_{Rw,rel}$

- 1) Calcul de l'étendue relative

$$R_{i,rel} = \frac{|\text{réplique min} - \text{réplique max}|}{\text{moyenne (répliques)}}$$

- 2) Calcul de l'étendue moyenne

$$R_{rel} = \text{moyenne} (R_{1,rel}, R_{2,rel}, \dots)$$

- 3) Calcul de l'incertitude provenant de répétabilité d'analyses sur échantillons naturels

$$u_{r,\text{étendue},rel} = \frac{R_{rel}}{d_2}$$

Nombre de valeurs ayant servi à calculer l'étendue	Facteur d_2
2	1,128
3	1,693
4	2,059
5	2,326

Calcul de l'incertitude-type relative de la reproductibilité intralaboratoire

- 4) Calcul de l'incertitude relative associée à la reproductibilité intralaboratoire

$$u_{Rw,rel} = \sqrt{u_{Rw,étalon,rel}^2 + u_{r,étendue,rel}^2}$$

Estimé en réalisant des analyses sur un étalon dans des conditions de reproductibilité intralaboratoire

Calcul de l'incertitude-type relative composée

$$u_{c,rel} = \sqrt{u_{Rw,rel}^2 + u_{b,rel}^2}$$

Vérification des incertitudes de mesure lors des EIL : le zêta-score

$$\text{zêta} = \frac{x - m}{\sqrt{u_x^2 + u_m^2}}$$

Avec :

x : résultat du laboratoire

m : valeur assignée au matériau

u_x^2 = incertitude-type sur le résultat du laboratoire

u_m^2 = incertitude-type sur la valeur assignée

Vérification des incertitudes de mesure lors des EIL : le zêta-score

Si $|\text{zêta}| < 2$: l'incertitude estimée explique l'écart avec la valeur assignée

Si $2 \leq |\text{zêta}| < 3$: l'incertitude estimée n'explique pas l'écart avec la valeur assignée avec 5% de risque d'erreur

Si $|\text{zêta}| \geq 3$: l'incertitude estimée n'explique pas l'écart avec la valeur assignée avec 1% de risque d'erreur

Conclusion

- Incertitude des mesures *in situ* comparable à celle des mesures en laboratoire
- Echantillonnage du dissous : incertitude de l'échantillonnage $\approx$ répétabilité de l'analyse
- Echantillonnage des MES : incertitude de l'échantillonnage $\approx$ incertitude de l'analyse
- Globalement, bonne maîtrise de la profession (régulièrement l'erreur interpréteurs n'est pas significative pour l'échantillonnage)
- Source de variation non négligeable : le milieu

Fin

Merci pour votre attention