



SURVEILLANCE DES MILIEUX AQUATIQUES - DE LA MAITRISE DE LA QUALITÉ DES DONNÉES À LA PRISE DE DÉCISION:

QUID DES INCERTITUDES ?



LE LABORATOIRE EST TENU D'ESTIMER LES INCERTITUDES POUR CHACUN DE SES MESURANDES:

Mesurande =
1 Paramètre /1 Matrice
rattaché à une méthode



3 APPROCHES PRINCIPALES D'ESTIMATION DES INCERTITUDES UTILISÉES PAR LES LABORATOIRES

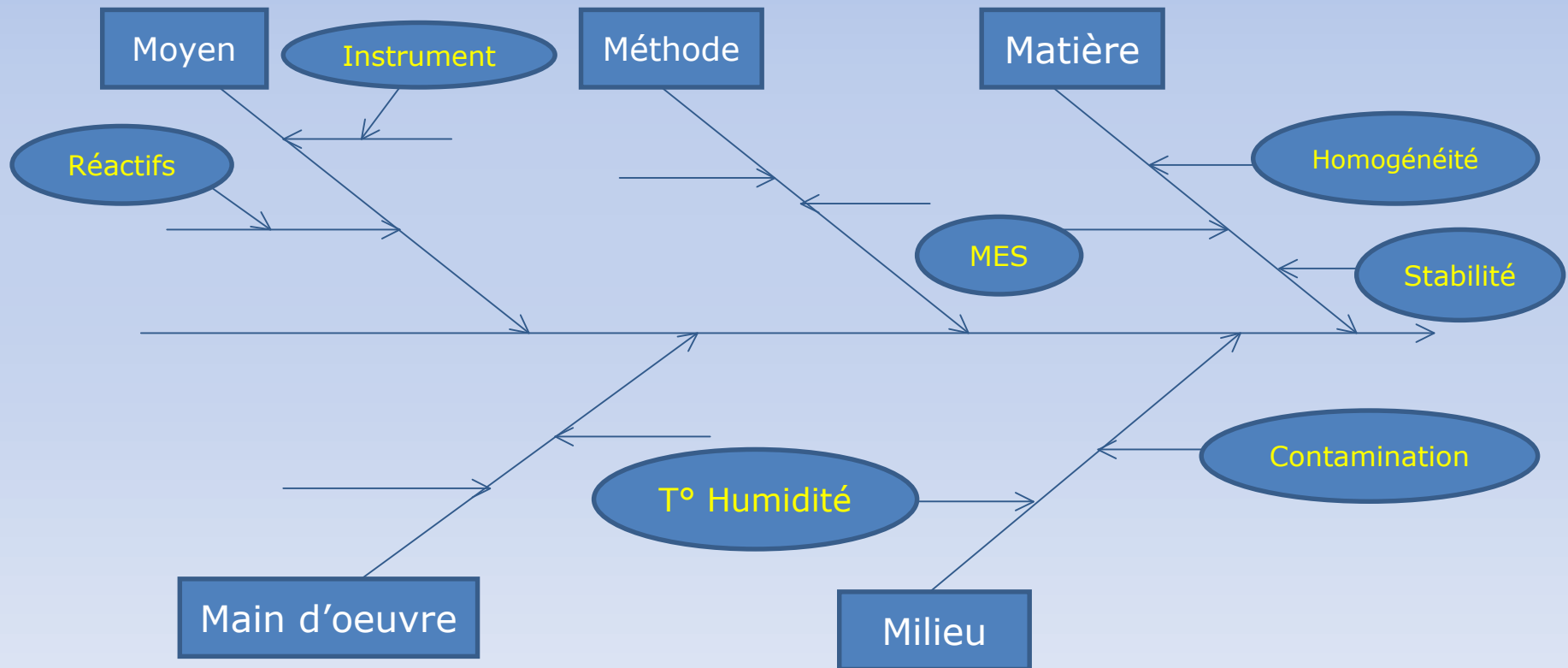
- Méthode GUM
- **Approche intra-laboratoire issue suivi du contrôle interne**
- Approche inter-laboratoires issue des EIL



**NF EN ISO 17025 5.4.6.2 ET 3:
TOUTES LES COMPOSANTES INFLUENTES DE L'INCERTITUDE DOIVENT
ÊTRE PRISES EN COMPTE**

Méthode des 5M

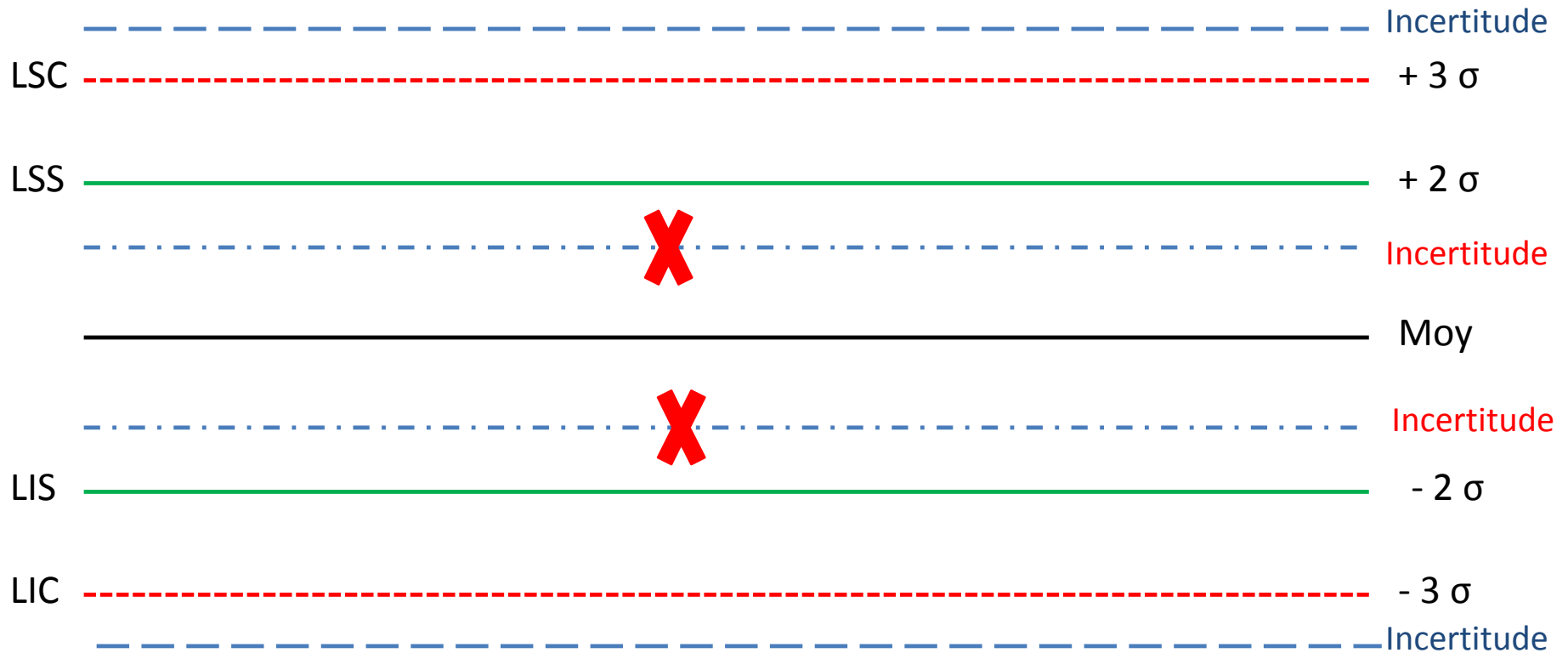
Diagramme 5M



Estimation des incertitudes de mesure

Définition du mesurande :	
Méthode(s) :	
<u>Recensement de toutes les sources d'erreurs du processus analytique (Méthode des « 5M »)</u>	<u>Importance de leur influence et méthode d'évaluation des principales</u>
<p><u>MOYEN:</u> balance volume par pesée Masse volumique solvant à T° Pesées étalons Pesées solvants Pipettes automatiques, Fioles jaugées Système injection /GC /Détecteur /Système Acquisition</p>	<p>Type B: $U_{m\ ech}^2$ Type B: $U_{m\ vol\ ech}^2$ Type B: $U_{m\ eta}^2$ Type B: $U_{m\ sol}^2$ Type B et A Type A : S2R</p>
<u>METHODE</u> Extraction, purification, étalonnage externe ou interne	Type A : S2R
<u>MATIERE-PRODUIT</u> Matrice représentative, Préparation, homogénéisation, séchage, broyage, stabilité	Type A : S2R
<u>MILIEU</u> Humidité, température, contamination	Type A : S2R
<u>OPERATEUR</u> Expérience, manipulation, interprétation	Type A : S2R
Modèle mathématique du processus de mesure :	
Incertitude type composée :	
Applications numériques : Montre que $U_c^2 \approx S^2R$ Soit $U \approx 2 U_c$	
Estimation à partir des essais interlaboratoires :	

Carte de contrôle



X Incohérence entre carte et incertitude

Estimation des incertitudes de mesure

Définition du mesurande :		
Méthode(s) :		
<u>Recensement de toutes les sources d'erreurs du processus analytique (Méthode des « 5M »)</u>	<u>Importance de leur influence et méthode d'évaluation des principales</u>	<u>Prise en compte dans l'approche contrôle interne ?</u>
MOYEN: balance volume par pesée Masse volumique solvant à T° Pesées étalons Pesées solvants Pipettes automatiques, Fioles jaugées Système injection /GC /Détecteur /Système Acquisition	Type B: $U^2_{m\ ech}$ Type B: $U^2_{m\ vol\ ech}$ Type B: $U^2_{m\ eta}$ Type B: $U^2_{m\ sol}$ Type B et A Type A : S2R	OUI
METHODE Extraction, purification, étalonnage externe ou interne	Type A : S2R	OUI
MATIERE-PRODUIT Matrice représentative, Préparation, homogénéisation, séchage, broyage, stabilité, Incertitude sur la référence	Type A : S2R	? OUI ? / NON ? ?
MILIEU Humidité, température, contamination	Type A : S2R	OUI
OPERATEUR Expérience, manipulation, interprétation	Type A : S2R	OUI ?
Modèle mathématique du processus de mesure :		
Incertitude type composée :		
Applications numériques : Montre que $U^2_c \approx S^2R$ Soit $U \approx 2 U_c$		
Estimation à partir des essais interlaboratoires :		

EIL: Calcul des Zeta-Scores

- Zéta = $(x-m)/\sqrt{U_x^2 + U_m^2}$
 - U_x^2 : Incertitude type résultat labo
 - U_m^2 : Incertitude type valeur moyenne des résultats des laboratoires

Zéta-score > 3 \implies Incertitude sous estimée

- **EIL Eaux résiduaire :**

Fluoranthène: Incertitude relative élargie entre 6,6 et 50%

Naphtalène: Incertitude relative élargie entre 6,2 et 60%

PCB 153: Incertitude relative élargie entre 11 et 80%

Aldrine : Incertitude relative élargie entre 14 et 70%

Chlorure de vinyle: Incertitude relative élargie entre 14 et 60%

Conclusion: Incertitudes très variables d'un laboratoire à un autre



APPROCHE INTRA-LABORATOIRE ISSUE DU CONTRÔLE INTERNE

- Valeurs de reproductibilité du contrôle interne
 - Vraie reproductibilité, semi-reproductibilité ou répétabilité? Opérateurs, Jours différents?
- Représentativité de la matrice prise en compte?
- Choix du certifié
- Homogénéité de la matrice prise en compte?
- U ref incertitude du dopage ou du CRM prise en compte?
- Composante du biais prise en compte?

Estimation d'incertitude : approche contrôle interne-T90-220

Jour	Répétition
1	89,3
2	88,3
3	88,6
4	87,1
5	109,5
6	94,9
7	107,8
8	97,6
9	104,5
10	89,4
11	96,4
12	85,1
13	87,4
14	99,7
15	103,1
16	115
17	106,9
18	100,6
19	102,9
20	103

$S_{R \text{ interne}} = 8,781$

Cible = 97,855

$CV_{R \text{ interne}} \% = 8,973$

$U \% = 18$

Non prise en
compte du
biais et de Uref
U% = 18%

Estimation d'incertitude : approche contrôle interne-T90-220

Mesurande :

Méthode :

Nature des échantillons de contrôle analysés :

Colonne1	Colonne 2
Valeur de référence :	100
Uref :	10
Facteur d'élagissement k :	1
Unité	

Uref = 10%

Jour	Résultat
01/01/2011	89.3
01/01/2011	88.3
01/01/2011	88.6
01/01/2011	87.1
01/01/2011	109.5
01/01/2011	94.9
01/01/2011	107.8
01/01/2011	97.6
01/01/2011	104.5
01/01/2011	89.4
01/01/2011	96.4
01/01/2011	85.1
01/01/2011	87.4
01/01/2011	99.7
01/01/2011	103.1
01/01/2011	115
01/01/2011	106.9
01/01/2011	100.6
01/01/2011	102.9
01/01/2011	103
Valeur moyenne	97,855

Biais

Résultats :	-
Biais Moyer ()	2,15
Variance interne =	77,106
Uref/K =	10
U=	26,9597321
U % =	26,96%

U% =
26,96%

Estimation d'incertitude : approche contrôle interne-T90-220

Mesurande :

Méthode :

Nature des échantillons de contrôle analysés :

Colonne1	Colonne 2
Valeur de référence :	100
Uref :	15
Facteur d'élagissement k :	1
Unité	

Uref = 15%

Jour	Résultat
01/01/2011	89.3
01/01/2011	88.3
01/01/2011	88.6
01/01/2011	87.1
01/01/2011	109.5
01/01/2011	94.9
01/01/2011	107.8
01/01/2011	97.6
01/01/2011	104.5
01/01/2011	89.4
01/01/2011	96.4
01/01/2011	85.1
01/01/2011	87.4
01/01/2011	99.7
01/01/2011	103.1
01/01/2011	115
01/01/2011	106.9
01/01/2011	100.6
01/01/2011	102.9
01/01/2011	103
Valeur moyenne	97,855

Biais

Résultats :	-
Biais Moyen ()	2,15
Variance interne =	77,106
Uref/K =	15
U=	35,0260925
U % =	35,03%

U% = 35,03%

Exigences à satisfaire pour l'agrément

Appliquer pour l'analyse de ce paramètre dans la matrice considérée, une méthode permettant de garantir une incertitude élargie de mesure qui soit inférieure ou égale à 50% au niveau de 3 fois la limite de quantification telle que définie à l'annexe 1 de l'arrêté d'octobre 2011.

A quoi servent les incertitudes ?

- Indispensables pour évaluer des tendances de concentration de polluants
- Indispensables pour comparer 2 résultats dans le temps
- Indispensables pour comparer 2 résultats issus de laboratoires différents

Mais c'est devenu également:

- Critère de sélection des laboratoires dans les appels d'offre
- Exigence à satisfaire pour l'agrément

Comment juger de la qualité de l'estimation d'une incertitude?

L'incertitude est fonction:

- ❖ Des composantes influentes prises en compte dans l'estimation
- ❖ De la méthode d'estimation choisie
- ❖ Du choix du certifié ou de la matrice représentative
- ❖ De la prise en compte de l'incertitude du certifié ou du dopage
- ❖ De la prise en compte du biais sur la mesure

Comment juger de la qualité de l'estimation d'une incertitude?

La comparaison entre différentes valeurs d'incertitudes n'est donc possible qu'en ayant une connaissance précise de la façon dont elles ont été estimées

On mesure l'intelligence d'un individu à la
quantité
d'incertitudes qu'il est capable de supporter.
(Emmanuel KANT)

On mesure la qualité d'un résultat à la
quantité
d'incertitudes qu'il est capable de comporter.

(AQUAREF 2011)