

**ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE
APPLIQUEE AUX RESULTATS DE MESURES DES
PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU
RAPPEL DES GENERALITES, METHODE DE REFERENCE
ET METHODES ALTERNATIVES**

**Action I-A-03 : amélioration des pratiques intégrées des
opérateurs en prélèvement et d'analyses chimiques**

LALERE B.
Janvier 2011

Programme scientifique et technique
Année 2010

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le contexte du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2010 dans le cadre du partenariat ONEMA – LNE 2010, au titre de l'action I-A-03 « Amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et d'analyses chimiques ».

Auteur :

Béatrice LALERE
LNE – DMSI- Département Biomédical et Chimie organique
beatrice.lalere@lne.fr

Vérification du document :
Marie-Pierre STRUB
INERIS
marie-pierre.strub@ineris.fr

Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
jean-philippe.ghestim@brgm.fr

Les correspondants

Onema : Christian JOURDAN, ONEMA-DCIE, christian.jourdan@onema.fr

Etablissement : Jacques LACHENAL, LNE-DMSI-Pôle Biologie et Chimie, jacques.lachenal@lne.fr

Référence du document : B. Lalère, estimation de l'incertitude de mesure appliquée aux résultats de mesures des paramètres physico-chimique de l'eau, guide final, 40 pages.

2010LNE1_guide_estimation_incetitude_paramètres PC_eau_principes

Convention ONEMA-LNE n°1187/10.

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

SOMMAIRE

Avant-propos

Introduction

1. Textes de référence

1.1. Normes

1.2. Textes réglementaires

1.3. Autres textes de référence

1.4. Autres documents consultables

2. Définitions essentielles

2.1. Incertitude de mesure

2.2. Incertitude-type

2.3. Incertitude-type composée

2.4. Incertitude élargie

2.5. Mesurande

2.6. Traçabilité métrologique

3. Généralités sur les incertitudes de mesure

3.1. Résultat de mesurage et incertitude

3.2. Concept d'incertitude de mesure

3.3. Méthode de référence et méthodes alternatives

3.4. Démarche pour l'estimation de l'incertitude (GUM chapitre 8)

Liste des annexes :

Annexe A : Définitions complémentaires

Annexe B : Estimations des incertitudes

Annexe C : Résultats de mesure et incertitudes : quelques notions pour leur estimations

Annexe D : Lecture d'un certificat d'étalonnage

Annexe E : Lecture d'un certificat de Matériau de Référence Certifié

Annexe F : Mode d'évaluation de l'incertitude-type et choix de la loi de distribution

ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE APPLIQUEE AUX RESULTATS DE MESURES DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU : RAPPEL DES GENERALITES, METHODE DE REFERENCE ET METHODES ALTERNATIVES

BEATRICE LALERE

RESUME

Les laboratoires, engagés dans une démarche qualité, doivent estimer leurs incertitudes de mesure (document LAB REF 02 du COFRAC). De plus, une exigence de performance minimale pour les méthodes d'analyses dans le domaine de l'eau (des méthodes de laboratoire aux méthodes de terrain et en ligne, cf Directive 2009/90/CE articles 3 et 4.1) va être transposée aboutissant ainsi à l'exigence réglementaire de cette performance minimale pour les méthodes utilisées aux fins des programmes de surveillance chimique menés dans le cadre de la directive 2000/60/CE (DCE).

Les échanges entre les observateurs AQUAREF et les participants à l'essai collaboratif sur le prélèvement dans les eaux souterraines conduit en 2009, et à celui dans un plan d'eau conduit en 2010, ont montré d'une part un manque de pratique de l'évaluation des incertitudes sur les analyses faites sur site et d'autre part un fort intérêt des préleveurs sur ce sujet.

Quelques travaux ont été initiés dans ce domaine dans le cadre des programmations AQUAREF pour l'ONEMA depuis 2008, notamment une note à caractère pédagogique et une note de réflexion du LNE sur la pratique et l'usage de l'incertitude destinées aux analystes et utilisateurs. Cette dernière identifiait la disparité d'interprétation et une grande attente des intéressés pour des outils opérationnels.

C'est pour mieux répondre à cette attente que des documents de type guide pratique vont être proposés par AQUAREF.

Le premier guide est consacré aux notions de base comme le vocabulaire, les définitions et les concepts, la démarche, la modélisation et les outils statistiques. C'est l'aspect explication de la démarche d'estimation d'une incertitude.

Il sera complété par d'autres documents décrivant les aspects opérationnels pour différentes applications spécifiques comme par exemple dans un premier temps « la mesure du pH sur le terrain ». Leur contenu s'appuiera sur des travaux antérieurs, comme ceux du projet METREAU (2003) et ceux du projet européen METROPOLIS (2004) qui ont produit des guides pour la métrologie en chimie analytique pour l'eau, concomitants avec la parution de la norme expérimentale XP T90-220 : 2003. Compte tenu de l'ampleur du sujet, couvrant le champ de l'article 3 de la directive 2009/90/CE, plusieurs documents seront nécessaires et publiés sur plusieurs années.

L'objectif de ces documents est d'aider à harmoniser les pratiques des laboratoires d'analyse opérant pour la surveillance des eaux, des personnes réalisant des prélèvements et des utilisateurs de systèmes manuels ou automatiques pour la mesure de concentrations en polluants dans les eaux et des paramètres associés, dans la détermination de l'incertitude associée aux résultats de mesurage fournis pour l'ensemble de la gamme de mesure utilisée par la méthode ou par le système de mesure.

Mots clés (thématique et géographique) :

Incertaince de mesure, estimation des incertitudes, définitions Vocabulaire International Métrologie, approche GUM

MEASUREMENT UNCERTAINTY ASSESSMENT APPLIED TO MEASUREMENT RESULTS OF WATER PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS: RECALL GENERALITIES, REFERENCE METHOD AND ALTERNATIVE METHODS

Béatrice LALERE

Abstract

Laboratories have to assess measurement uncertainties as part of their quality management approach (document LAB REF 02 from COFRAC, French committee for accreditation). Moreover, the minimum performance required in the field of water (for laboratory, field and on-line methods, cf articles 3 and 4.1 of Council Directive 2009/90/EC) will turn into a regulatory requirement for methods used in chemical monitoring programmes conducted within the framework of Council Directive 2000/60/EC (WFD).

Information exchanges between AQUAREF observers and participants of the collaborative trials conducted on groundwater sampling in 2009 and on a body of water in 2010 have shown a lack of practice in assessing the uncertainty of analyses made on field, and a great interest of people who took the samples on the matter.

Since 2008, a few works have been carried out in this field for ONEMA (French National Agency for Water and Aquatic Environments), within the framework of AQUAREF programmes. Among them are a training document and a discussion paper from LNE for analysts and users. The discussion paper identified discrepancies in interpretation and the need of involved people for operational tools.

AQUAREF is going to offer practical guides to better meet these needs.

The first guide is about basic knowledge such as vocabulary, definitions and concepts, process, modelling and statistical tools. This is the explanation side of an uncertainty assessment process.

The guide will be supplemented by further documents describing operational sides of several specific applications such as "Field measurement of pH" at first. Contents will be based on previous works such as the METREAU project (2003) or the European project METROPOLIS (2004) which led to the creation of guides for metrology in the field of water analytical chemistry concurrent to the publication of experimental standard XP T90-220 : 2003. The subject is very wide and covers the scope of article 3 of Council Directive 2009/90/EC. Therefore, several documents are necessary and will be published over several years.

The documents aims at harmonizing the practices of laboratories working in the field of water monitoring, of the persons taking the samples and of users of manual or automatic systems for the measurement of pollutant concentration and associated parameters in water when determining the uncertainty related to measurement results provided by the whole measuring range used by the method or by the measurement system.

Keywords (thematic and geographic):

Measurement uncertainty, uncertainty assessment, definitions from international vocabulary of metrology, GUM method

AVANT-PROPOS

Pour comparer le résultat d'une mesure à un objectif (qui peut être une valeur de référence, une valeur réglementaire, une valeur seuil, ...), il est intéressant de disposer d'une information sur le niveau de confiance que l'on peut avoir sur ce résultat : est-il de 1%, 10%, 50%,... ? Il en est de même lorsque ce niveau de confiance est un critère de performance imposé pour pouvoir utiliser une méthode, un appareil dans un contexte donné.

Ce niveau de confiance se détermine à travers l'estimation de l'incertitude sur le résultat de la mesure : voir à ce propos la note pédagogique de l'annexe C.

Les laboratoires, engagés dans une démarche qualité, doivent estimer leurs incertitudes de mesure (document LAB REF 02 du COFRAC). De plus, une exigence de performance minimale pour les méthodes d'analyses dans le domaine de l'eau (des méthodes de laboratoire aux méthodes de terrain et en ligne, cf Directive 2009/90/CE articles 3 et 4.1) va être transposée aboutissant ainsi à l'exigence réglementaire de cette performance minimale pour les méthodes utilisées aux fins des programmes de surveillance chimique menés dans le cadre de la directive 2000/60/CE (DCE).

L'estimation des incertitudes est basée sur le GUM (Guide of Uncertainty Measurement). Ce document, parfois difficilement applicable, s'est vu décliné en guides pratiques comme le guide Eurachem. Dans le domaine de l'analyse chimique en laboratoire, les laboratoires mettent en œuvre depuis plusieurs années la norme XP T90-220 publiée en 2003. Cette norme décrit 4 différentes approches de cette estimation (plus ou moins complexes allant de l'analyse du processus de mesure jusqu'à l'utilisation de données extérieures au laboratoire comme par exemple les résultats d'essais d'aptitude) et amenant donc à des valeurs d'incertitude pouvant être très différentes. La mise en œuvre harmonisée de cette estimation au niveau de l'ensemble des laboratoires n'est pas encore acquise et cela conduit souvent, pour les performances annoncées sur une même méthode, à des divergences entre laboratoires.¹

Si l'information « incertitude » devenait un critère de sélection dans les négociations commerciales pour la réalisation des programmes de surveillance de l'état des masses d'eaux, cela pourrait conduire à une surenchère d'annonce vers des valeurs qui ne seraient plus réalistes pour certains paramètres.

Les échanges entre les observateurs AQUAREF et les participants à l'essai collaboratif sur le prélèvement dans les eaux souterraines conduit en 2009, et à celui dans un plan d'eau conduit en 2010, ont montré d'une part un manque de pratique de l'évaluation des incertitudes sur les analyses faites sur site et d'autre part un fort intérêt des préleveurs sur ce sujet.

Quelques travaux ont été initiés dans ce domaine dans le cadre des programmations AQUAREF pour l'ONEMA depuis 2008, notamment une note à caractère pédagogique (cf. annexe C de ce guide) et une note de réflexion du LNE sur la pratique et l'usage de l'incertitude destinées aux analystes et utilisateurs. Cette dernière identifiait la disparité d'interprétation et une grande attente des intéressés pour des outils opérationnels.

C'est pour mieux répondre à cette attente que des documents de type guide pratique vont être proposés par AQUAREF.

Le premier guide est consacré aux notions de base comme le vocabulaire, les définitions et les concepts, la démarche, la modélisation et les outils statistiques. C'est l'aspect explication de la démarche d'estimation d'une incertitude.

Il sera complété par d'autres documents décrivant les aspects opérationnels pour différentes applications spécifiques comme par exemple « la mesure du pH sur le terrain », dans un premier

¹ En normalisation, les travaux de révision de la norme NF T90-220 :2003 ont débuté en 2010, en s'intéressant de près à un projet ISO 11352 « détermination des incertitudes de mesures à partir des données de validation » au stade DIS début 2011. A terme si ce texte intègre les commentaires français proposés aux étapes de vote, sa publication viendrait se substituer à l'actuelle norme française, car de même philosophie et plus pragmatique.

temps. Leur contenu s'appuiera sur des travaux antérieurs, comme ceux du projet METREAU (2003) et ceux du projet européen METROPOLIS (2004) qui ont produit des guides pour la métrologie en chimie analytique pour l'eau, concomitants avec la parution de la norme expérimentale XP T90-220 :2003. Compte tenu de l'ampleur du sujet, couvrant le champ de l'article 3 de la directive 2009/90/CE, plusieurs documents seront nécessaires et publiés sur plusieurs années.

INTRODUCTION

L'objectif de ces deux premiers documents est d'aider à harmoniser les pratiques des laboratoires d'analyse opérant pour la surveillance des eaux, des préleveurs et des utilisateurs de systèmes manuels ou automatiques pour la mesure de concentrations en polluants dans les eaux et des paramètres associés, dans la détermination de l'incertitude associée aux résultats de mesurage fournis pour l'ensemble de la gamme de mesure utilisée par la méthode / par le système de mesure.

Ce premier document consacré aux généralités, rappelle les spécifications du GUM (guide pour l'expression de l'incertitude de mesure - NF ENV 13005) et met l'accent sur les approches alternatives disponibles. Il décrit comment établir un budget d'incertitudes à partir des différentes informations à la disposition des acteurs du domaine de l'eau, notamment les caractéristiques de performance de la méthode de mesure dans sa globalité, en prenant en compte les conditions de son environnement pouvant avoir une influence sur le résultat de mesurage. Par contre ce budget exclut la question du manque de représentativité spatio-temporelle de l'échantillon. Les aspects liés à la partie prélèvement seront traités ici de manière théorique, et ensuite au cas par cas dans les autres documents en fonction de l'état des connaissances.

Le calcul de l'incertitude associée aux résultats de mesurage est nécessaire pour s'assurer que la méthode de mesure mise en œuvre répond aux exigences réglementaires. En effet, la Directive européenne relative aux spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance des eaux (directive 2009/90/CE du 31 juillet 2009, appelée communément directive QA/QC) définit dans l'article 4 que les critères de performance minimaux de toutes les méthodes d'analyse utilisées doivent être fondés sur une incertitude de la mesure inférieure ou égale à 50 % ($k = 2$), estimée au niveau des normes de qualité environnementale applicables, *et sur une limite de quantification inférieure ou égale à une valeur de 30 % des normes de qualité environnementale appropriées.*

Il est à noter que cette incertitude correspond à une incertitude élargie, avec un coefficient d'élargissement k pris égal à 2. Cette incertitude peut également être assimilée à un intervalle de confiance.

L'estimation de l'incertitude de mesure doit être réalisée sur des données fiables et/ou des caractéristiques validées, mais l'approche pourra être abordée de façon légèrement différente suivant qu'il s'agit :

- **De qualifier le système de mesure** : dans ce cas, le calcul d'incertitude est effectué avant la mise en œuvre, afin de vérifier que le système de mesure permet de mesurer le composé visé au niveau recherché en respectant un seuil d'incertitude défini (fixé par la réglementation si elle existe, ou choisi par l'utilisateur).
- **De qualifier la qualité d'un mesurage sur site ou au laboratoire** : le calcul est alors effectué après le mesurage, afin de déterminer l'incertitude associée au résultat de mesurage obtenu, en prenant en compte les spécificités locales pendant la période de mesure considérée (conditions d'environnement, matrice) et dans le cas de l'utilisation d'un système de mesure automatique, la dérive de celui-ci sur cette période ainsi que le traitement ultérieur des données fournies par le système. Ce calcul est nécessaire afin (i) de s'assurer que la mise en œuvre de la méthode de mesure considérée permet de respecter l'exigence réglementaire relative à l'incertitude de mesure dans les conditions de site et dans le temps, (ii) de pouvoir faire l'exploitation des données pour un même mesurande.

Par rapport à la démarche d'avant la mise en œuvre mais au stade de sa validation, qui est une estimation a priori de l'incertitude pour considérer l'applicabilité du système de mesure à l'objectif de son utilisation, la démarche d'après la mise en œuvre valide la précédente parce qu'elle se positionne en terme de réalité d'utilisation (en routine avec ses contrôles internes, dans un esprit de carte de contrôle). Si cette démonstration prouve que le critère incertitude de ce système de

mesure respecte dans le temps le seuil préalablement défini, l'ensemble des résultats de mesurage de la période sous contrôle peut être exploité parce qu'étant avec le même intervalle de confiance.

Les laboratoires prestataires pour la surveillance de l'état chimique des masses d'eaux sur l'ensemble du territoire national (métropole et outremer) doivent avoir obtenu une accréditation COFRAC (basée sur le document LAB REF 18) pour leurs domaines de prestations. Cette accréditation s'inscrit dans le cadre de l'annexe B de la norme NF EN ISO/CEI 17025 :2005 (document LAB REF 02) dont une exigence technique est que l'organisme accrédité doit avoir estimé formellement (procédures, composantes et mode de calcul) les incertitudes associées à ses résultats de mesure².

Chaque incertitude doit être obtenue en établissant un budget d'incertitude et le résultat doit être « consolidé »³ en le rapprochant des intervalles de confiance de répétabilité et reproductibilité déterminés selon l'ISO 5725-2 lors d'exercices interlaboratoires ou par toute autre vérification sur le terrain.

1. TEXTES DE REFERENCE

1.1 Normes

Ce guide comporte par référence datée ou non datée des dispositions d'autres publications. Les références normatives sont citées aux endroits appropriés dans le texte et sont énumérées ci-après. Pour les références datées, les amendements ou révisions ultérieurs de l'une quelconque de ces publications ne s'appliquent à ce guide que s'ils y ont été incorporés par amendement ou révision. Pour les références non datées, la dernière référence de la publication à laquelle il est fait référence s'applique.

ISO/CEI GUIDE 99 : 2007, Vocabulaire international de métrologie (VIM)

ISO GUIDE 31 : 2000, Matériaux de référence – Contenu des certificats et étiquettes

NF ISO 5725-2 : 1994, Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesurage normalisée

NF ISO 5725-6 : 1994, Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 6 : utilisation dans la pratique des valeurs d'exactitude

NF ENV 13005 : 1999, Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM)

² Extraits de la norme NF EN ISO/CEI 17025 :2005

Paragraphe 5.4.6.2 : Les laboratoires doivent posséder et appliquer des procédures pour estimer l'incertitude de mesure.

Paragraphe 5.4.6.3 : Lorsqu'on estime l'incertitude de mesure, il faut prendre en compte, en utilisant des méthodes d'analyse appropriées, toutes les composantes de l'incertitude qui ont une importance dans la situation donnée.

Dans son document d'application de l'ISO 17025 (LAB REF 02), le COFRAC mentionne la nécessité pour les organismes voulant être accrédités de présenter :

- La liste des composantes des incertitudes associée aux étendues de mesure ;
- La quantification de chacune des composantes ;
- Le mode de calcul de l'incertitude globale.

³ Il s'agit d'une recommandation de l'ISO/CEI 17025 au paragraphe 5.9 : "le laboratoire doit disposer de procédures de maîtrise de la qualité pour surveiller la validité des essais et des étalonnages entrepris... Cette surveillance doit être planifiée et revue et peut inclure sans s'y limiter, les éléments suivants :

- a) utilisation régulière de matériaux de référence certifiés et/ou d'une maîtrise de la qualité interne à l'aide de matériaux de référence secondaires ;
- b) participation à des programmes de comparaisons entre laboratoires ou d'essais d'aptitude ;
- c) ..."

NF EN ISO/CEI 17025 : 2005, Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais

NF T 90-210 : 2009, Qualité de l'eau, Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire

XP T 90-220 : 2003, Qualité de l'eau, Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques (en cours de révision à partir de 2010 - Cf note 1 de l'avant-propos)

1.2. Textes réglementaires

DIRECTIVE 2008/105/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE

DIRECTIVE 2009/90/CE DE LA COMMISSION du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux

1.3. Autres textes de référence

Document LAB REF 02 , révision 5 mars 2009 : Exigences pour l'accréditation des laboratoires selon la norme NF EN ISO/CEI 17025

Guide EURACHEM / CITAC, « Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques » - 2^{ème} édition (2000),

http://www.lne.fr/publications/eurachem_guide_incertitudes_fr.pdf

Guide méthodologique pour l'estimation des incertitudes en analyse chimique, http://www.lne.fr/publications/metreau_guide_incertitudes_fr.pdf

1.4. Autres documents consultables

Recto/verso sur les incertitudes de mesures,

<http://www.lne.fr/publications/guides-documents-techniques/infos-mesures.pdf>

2. DEFINITIONS ESSENTIELLES

Ne figurent dans cette partie que les définitions essentielles, les autres définitions sont regroupées dans l'annexe A. Pour les autres documents qui s'ensuivront, les définitions communes feront référence à cette liste.

Les définitions des termes reprises ici ont fait l'objet d'un consensus international, et figurent dans le VIM, Vocabulaire International des termes fondamentaux et généraux de Métrologie publiée en 2007 : (ISO/CEI GUIDE 99 : 2007).

Les mots et expressions en gras correspondent à des concepts définis dans le VIM : 2007, et qui ne figurent pas nécessairement ici.

2.1. Incertitude de mesure (VIM § 2.26)

Paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des **valeurs** attribuées à un **mesurande**, à partir des informations utilisées.

- NOTE 1 L'incertitude de mesure comprend des composantes provenant d'effets systématiques, telles que les composantes associées aux **corrections** et aux valeurs assignées des **étalons**, ainsi que l'**incertitude définitionnelle**. Parfois, on ne corrige pas des effets systématiques estimés, mais on insère plutôt des composantes associées de l'incertitude.
- NOTE 2 Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type appelé **incertitude-type** (ou un de ses multiples) ou la demi-étendue d'un intervalle ayant une **probabilité de couverture** déterminée.
- NOTE 3 L'incertitude de mesure comprend en général de nombreuses composantes. Certaines peuvent être évaluées par une **évaluation de type A de l'incertitude** à partir de la distribution statistique des valeurs provenant de séries de **mesurages** et peuvent être caractérisées par des écarts-types. Les autres composantes, qui peuvent être évaluées par une **évaluation de type B de l'incertitude**, peuvent aussi être caractérisées par des écarts-types, évalués à partir de fonctions de densité de probabilité fondées sur l'expérience ou d'autres informations.
- NOTE 4 En général, pour des informations données, on sous-entend que l'incertitude de mesure est associée à une valeur déterminée attribuée au mesurande. Une modification de cette valeur entraîne une modification de l'incertitude associée.

2.2. Incertitude-type (VIM § 2.30)

Incetitude de mesure exprimée sous la forme d'un écart-type.

2.3. Incertitude-type composée (VIM § 2.31)

Incetitude-type obtenue en utilisant les **incertitudes-types** individuelles associées aux **grandeurs d'entrée dans un modèle de mesure**.

NOTE Lorsqu'il existe des corrélations entre les grandeurs d'entrée dans un modèle de mesure, il faut aussi prendre en compte des covariances dans le calcul de l'incertitude-type composée.

2.4. Incertitude élargie (VIM § 2.35)

Produit d'une **incertitude-type composée** et d'un facteur supérieur au nombre un.

NOTE 1 Le facteur dépend du type de la loi de probabilité de la **grandeur de sortie dans un modèle de mesure** et de la **probabilité de couverture** choisie.

NOTE 2 Le facteur qui intervient dans la définition est un **facteur d'élargissement**.

NOTE 3 L'incertitude élargie est appelée « incertitude globale » au paragraphe 5 de la Recommandation INC-1 (1980) (voir le GUM) et simplement « incertitude » dans les documents de la CEI.

2.5. Mesurande (VIM § 2.3)

Grandeur que l'on veut mesurer.

NOTE 1 La spécification d'un mesurande nécessite la connaissance de la **nature de grandeur** et la description de l'état du phénomène, du corps ou de la substance dont la grandeur est une propriété, incluant tout constituant pertinent, et les entités chimiques en jeu.

NOTE 2 Dans la deuxième édition du VIM et dans la CEI 60050-300:2001, le mesurande est défini comme la « grandeur soumise à mesurage ».

NOTE 3 Il se peut que le **mesurage**, incluant le **système de mesure** et les conditions sous lesquelles le mesurage est effectué, modifie le phénomène, le corps ou la substance de sorte que la grandeur mesurée peut différer du **mesurande**. Dans ce cas, une **correction** appropriée est nécessaire.

EXEMPLE 1 La différence de potentiel entre les bornes d'une batterie peut diminuer lorsqu'on la mesure en employant un voltmètre ayant une conductance interne importante. La différence de

potentiel en circuit ouvert peut alors être calculée à partir des résistances internes de la batterie et du voltmètre.

EXEMPLE 2 La longueur d'une tige en équilibre avec la température ambiante de 23 °C sera différente de la longueur à la température spécifiée de 20 °C, qui est le mesurande. Dans ce cas, une correction est nécessaire.

NOTE 4 En chimie, l'expression « substance à analyser », ou le nom d'une substance ou d'un composé, sont quelquefois utilisés à la place de « mesurande ». Cet usage est erroné puisque ces termes ne désignent pas des grandeurs.

2.6. Traçabilité métrologique (VIM § 2.41)

Propriété d'un **résultat de mesure** selon laquelle ce résultat peut être relié à une référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue et documentée d'**étalonnages** dont chacun contribue à l'**incertitude de mesure**.

NOTE 1 La référence mentionnée dans la définition peut être une définition d'une **unité de mesure** sous la forme de sa réalisation pratique, une **procédure de mesure**, qui indique l'unité de mesure dans la cas d'une grandeur autre qu'une **grandeur ordinale**, ou un **étalon**.

NOTE 2 La traçabilité métrologique nécessite l'existence d'une **hiérarchie d'étalonnage**.

NOTE 3 La spécification de la référence doit comprendre la date où cette référence a été utilisée dans l'établissement d'une hiérarchie d'étalonnage, ainsi que d'autres informations métrologiques pertinentes concernant la référence, telles que la date où a été effectué le premier étalonnage de la hiérarchie.

NOTE 4 Pour des **mesurages** comportant plus d'une seule **grandeur d'entrée dans le modèle de mesure**, chaque **valeur** d'entrée devrait être elle-même métrologiquement traçable et la hiérarchie d'étalonnage peut prendre la forme d'une structure ramifiée ou d'un réseau. Il convient que l'effort consacré à établir la traçabilité métrologique de chaque valeur d'entrée soit proportionné à sa contribution relative au résultat de mesure.

NOTE 5 La traçabilité métrologique d'un résultat de mesure n'assure pas l'adéquation de l'incertitude de mesure à un but donné ou l'absence d'erreurs humaines.

NOTE 6 Une comparaison entre deux étalons peut être considérée comme un étalonnage si elle sert à vérifier et, si nécessaire, à corriger la valeur et l'incertitude attribuées à l'un des étalons.

NOTE 7 L'ILAC considère que les éléments nécessaires pour confirmer la traçabilité métrologique sont une **chaîne de traçabilité métrologique** ininterrompue à un **étalon international** ou un **étalon national**, une incertitude de mesure documentée, une procédure de mesure documentée, une compétence technique reconnue, la traçabilité métrologique au **SI** et des intervalles entre étalonnages (voir ILAC P-10:2002).

NOTE 8 Le terme abrégé « traçabilité » est quelquefois employé pour désigner la traçabilité métrologique, ainsi que d'autres concepts tels que la traçabilité d'un spécimen, d'un document, d'un instrument ou d'un matériau, où intervient l'historique (la trace) d'une entité. Il est donc préférable d'utiliser le terme complet « traçabilité métrologique » s'il y a risque de confusion.

3. GENERALITES SUR LES INCERTITUDES DE MESURE

3.1. Résultat de mesurage et incertitude

Un résultat de mesurage est une information technique qui est utilisée habituellement pour prendre une décision. Il est essentiel que tout utilisateur d'un résultat de mesurage ait une appréciation de la fiabilité et de la qualité de l'information qu'il va utiliser.

Les spécialistes du mesurage et de la métrologie ont défini un terme spécifique pour quantifier la fiabilité ou la qualité d'un résultat de mesurage : l'incertitude. Ce terme à connotation plutôt négative

montre le degré d'ignorance et de doute attaché au résultat, mais c'est en fait un précieux outil pour caractériser la qualité du résultat de mesurage et plus généralement de l'information supportée par ces résultats (Annexe A).

3.2. Concept d'incertitude de mesure

Ce terme fait l'objet d'un consensus international au niveau de sa définition. Celle-ci figure dans le VIM : 2007 :

« Paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des **valeurs** attribuées à un **mesurande**, à partir des informations utilisées »

Dans le vocabulaire des métrologues, le mesurande désigne la grandeur que l'opérateur cherche à mesurer. Cette définition permet de représenter le résultat d'un mesurage, non pas comme une valeur unique, mais comme un ensemble de valeurs numériques pas toujours toutes également probables.

Le schéma de la figure 1 illustre une distribution de valeurs attribuables au mesurande, qui n'ont pas toutes la même chance d'exister ou probabilité.

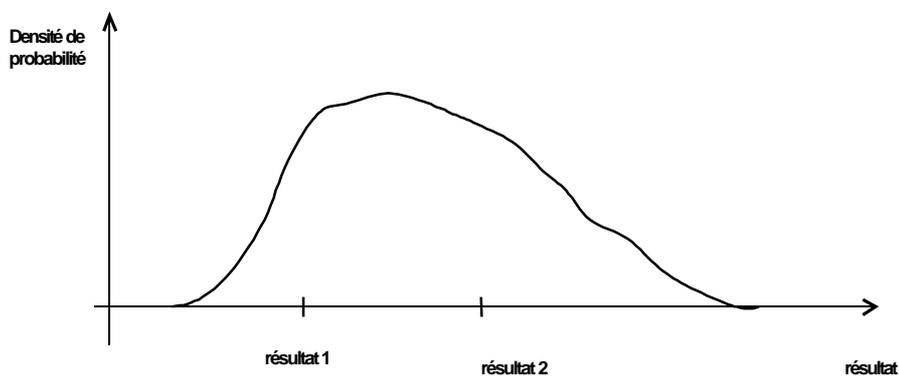


Figure 1 : Exemple de distribution de valeurs attribuables au mesurande

Il est donc nécessaire de définir comment rendre compte du résultat, et comment caractériser l'ensemble des valeurs qui pourraient être attribuées au mesurande.

Deux paramètres sont classiquement employés par les statisticiens pour caractériser un ensemble de données, à savoir un paramètre de position et un paramètre de dispersion (Cf. figure 2) :

- Le paramètre de position est l'espérance mathématique $E(Y)$ de la variable aléatoire « résultat de mesurage », qui n'est pas autre chose que la valeur annoncée du résultat ; c'est la valeur à laquelle il est donné la plus grande confiance.
- Le paramètre de dispersion est l'écart-type $u(Y)$, également appelé incertitude-type ; il représente la dispersion des valeurs attribuables au mesurande.

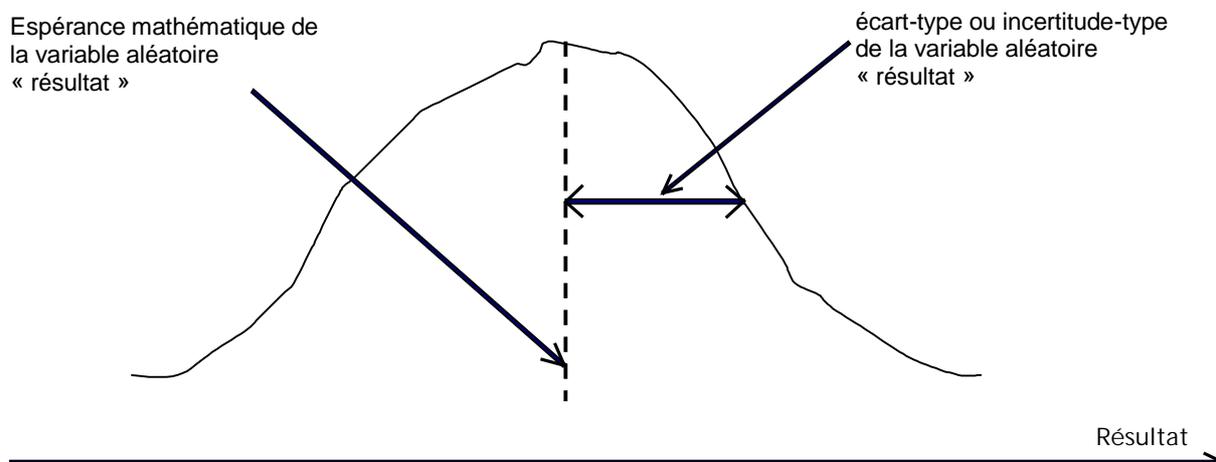


Figure 2 : Expression du résultat de mesure par un paramètre de position et un paramètre de dispersion

Le résultat de mesure est donc caractérisé par un paramètre de position, la valeur annoncée et un paramètre de dispersion, l'incertitude.

3.2. Méthode de référence et méthodes alternatives

Depuis quelques années, un consensus international s'est établi pour définir une méthode d'évaluation de l'incertitude d'un résultat de mesure. Le Guide pour l'expression de l'Incertainde de Mesure (GUM, NF ENV 13005) est devenu le document universel de référence applicable à tous les domaines de la mesure, physique ou chimique. Cependant, d'autres textes décrivent maintenant des approches sectorielles et complémentaires, notamment fondées sur l'utilisation des données de validation ou de contrôle des méthodes d'analyse.

L'approche GUM part du principe qu'un modèle mathématique est établi pour décrire le processus de mesure. Ce modèle comporte les différentes informations utilisées pour calculer le résultat de mesure. Ces informations appelées aussi grandeurs d'entrées peuvent être, par exemple, les observations de l'instrument ou des instruments de mesure utilisés, les corrections appliquées pour compenser des effets de nature systématique, des valeurs de constantes physiques...

Le modèle mathématique décrivant le processus de mesure s'écrit sous la forme d'une équation où le résultat de mesure Y est relié fonctionnellement à différentes grandeurs d'entrées X_i .

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

Chacune de ces informations ou grandeurs d'entrée X_i , est entachée d'un doute ou pour utiliser un terme plus technique, d'une incertitude appelée incertitude-type et notée $u(x_i)$. La loi de propagation de l'incertitude décrite dans le GUM permet de combiner les différentes incertitudes des grandeurs d'entrées du modèle pour calculer (propager) l'incertitude sur le résultat annoncé.

La modélisation du processus de mesure peut être basée sur :

- L'utilisation de données internes au laboratoire : ce sont les approches intra laboratoire ;
- L'utilisation de résultats issus de comparaisons entre laboratoires : ce sont les approches inter laboratoires.

L'approche intra-laboratoire peut être appréhendé soit en :

- En réalisant une approche « analytique » qui consiste à étudier de manière très détaillée le processus de mesure afin de faire intervenir dans le modèle mathématique, l'ensemble des facteurs susceptibles d'avoir une influence significative sur le résultat de mesure (dans la

plupart des cas un nombre très limité de facteurs a une influence significative sur le résultat final, il est donc possible, à condition de le justifier, de négliger certaines sources d'incertitude).

- En réalisant une approche de « type MSP (Maîtrise Statistique des Procédés) », qui consiste à utiliser les données de cartes de contrôle réalisées au laboratoire. Dans la plupart des cas, l'écart-type issu d'une carte de contrôle ne présente qu'une partie de l'incertitude de mesure, il conviendra donc d'ajouter la contribution des autres sources d'incertitude non prises en compte dans la carte de contrôle (suivant la construction de la carte, il faudra ajouter les contributions associées, par exemple, à la justesse de la méthode, à l'homogénéité de l'échantillon analysé, sa stabilité...).

L'approche inter laboratoires fait intervenir les données issues d'essais inter laboratoires (essais d'aptitude ou essais de validation de méthode selon l'ISO 5725) ainsi que les résultats des tests de justesse par le laboratoire sur des Matériaux de Références Certifiés (Annexe C) ou sur des échantillons utilisés lors d'essais d'aptitude.

Chacune des deux approches propose deux manières d'évaluer les incertitudes selon la figure 1

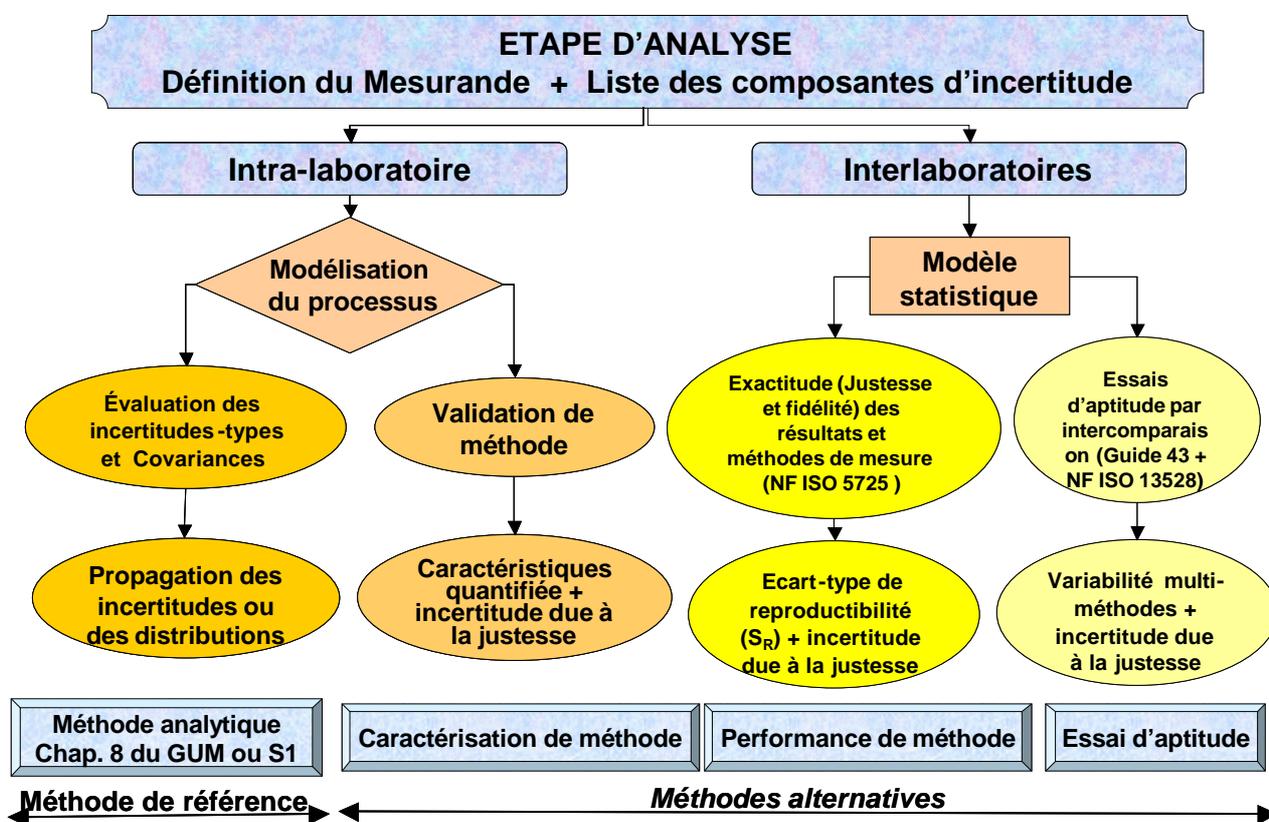


Figure 1 : différentes approches de quantification des incertitudes de mesure

3.3. Démarche pour l'estimation de l'incertitude de mesure (GUM chapitre 8)

Cette démarche est réalisée en quatre étapes :

- Calcul du résultat de mesurage qui consiste à définir le mesurande, analyser le processus de mesurage et écrire le modèle mathématique décrivant le processus de mesurage.

- Calcul des incertitudes-types $u(x_i)$ qui consiste à estimer les incertitudes-types sur les grandeurs d'entrée du modèle soit au moyen de techniques statistiques (évaluation de type A), soit au moyen de connaissances acquises, de l'expérience (évaluation de type B) et enfin à estimer des covariances $u(x_i, x_j)$
- Propagation des incertitudes qui consiste à utiliser la loi de propagation de l'incertitude, à définir les coefficients de sensibilité $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ et à estimer l'incertitude-type composée $u_c(y)$
- Expression du résultat de mesurage et de son incertitude élargie U .

3.4.1. Etape 1 : Calcul du résultat de mesurage

A. Définition du mesurande

Dans le contexte de l'estimation de l'incertitude, une étape essentielle consiste à établir clairement et sans ambiguïté ce qui va être mesuré et de donner une expression quantitative reliant la valeur du mesurande aux paramètres dont il dépend.

Par exemple, un des paramètres à définir est le pas de temps sur lesquels seront donnés les résultats : est-ce la concentration instantanée ou la concentration moyenne journalière ? Une fois le mesurande déterminé de façon précise, il est alors possible de modéliser le processus de mesurage et de calculer l'incertitude associée.

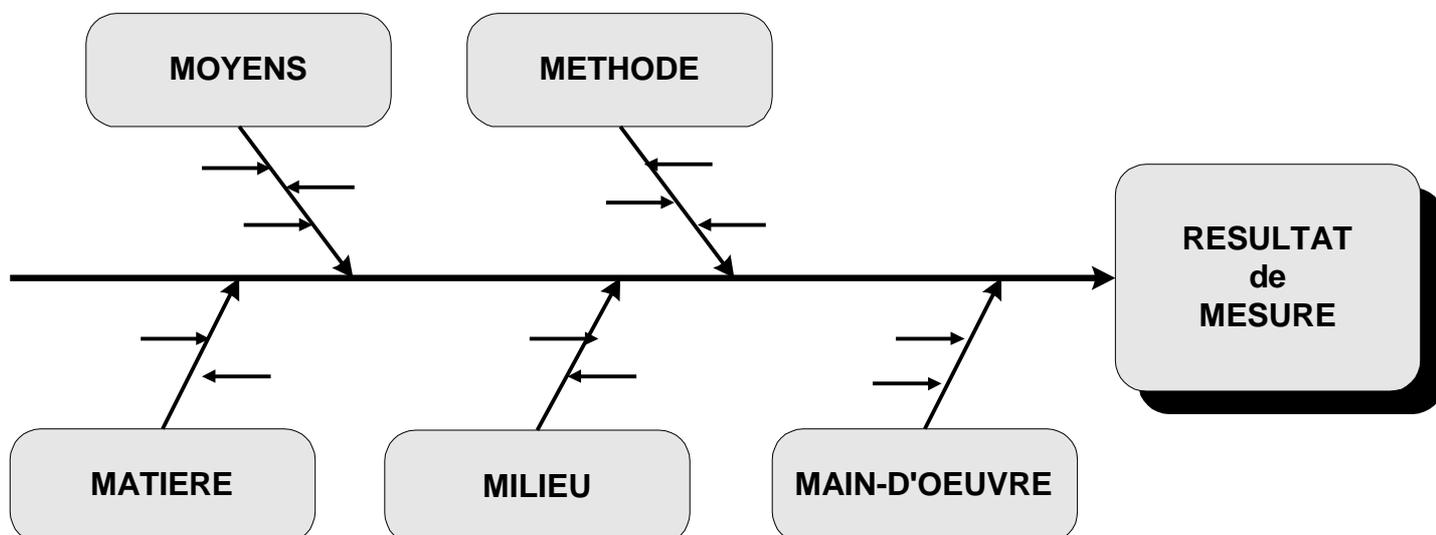
B. Méthode d'analyse du processus de mesurage

Analyser correctement le processus de mesurage est très certainement la tâche la plus difficile et la plus délicate de l'évaluation des incertitudes. Cette analyse requiert compétences techniques et sens de l'analyse. Elle doit être pratiquée par une personne maîtrisant parfaitement la technique de mesurage.

Dans le cadre de ce guide, il est utilisé pour l'analyse des processus de mesurage, la méthode dite "des 5 M". D'autres techniques sont utilisables, par exemple celles des diagrammes de cause / effet, technique préconisée dans le guide EURACHEM/CITAC.

La mise au point du "bon modèle" mathématique nécessite d'avoir analysé finement le processus de mesurage de manière à identifier de la façon la plus exhaustive possible les causes potentielles d'incertitude.

La technique des "5 M" permet, à partir d'une réflexion approfondie et d'une très bonne connaissance du processus de mesurage, de recenser toutes ces causes.



La méthode des « 5M » consiste à se poser 5 questions : quels sont les facteurs liés aux moyens, à la méthode, au milieu, à la matière et à la main d'œuvre qui influencent le résultat de mesurage ?

Si besoin, une approche intéressante consiste à réduire l'influence des facteurs qui auront été identifiés.

Les méthodes pour diminuer l'influence de ces facteurs sont les suivantes :

- Les facteurs de nature aléatoire (erreurs aléatoires) sont généralement diminués en répétant les mesurages et en calculant la moyenne arithmétique des lectures ou des mesures.
- Les facteurs de nature systématique (erreurs systématiques) sont diminués en appliquant des corrections.

La diminution des erreurs est explicitée dans l'annexe B

C. Différentes approches de modélisation du processus de mesurage

Modéliser le processus, c'est transcrire sous forme d'écriture mathématique la façon dont sont utilisées toutes les informations qui sont à la disposition de l'expérimentateur, pour calculer le résultat de mesurage ou d'essai qu'il annonce. Ce sont par exemple : une série de lectures de l'instrument, la valeur d'une correction lue dans un certificat d'étalonnage, la valeur d'une grandeur obtenue dans un manuel, le mesurage ou l'estimation des effets d'une grandeur d'influence... Se reporter à l'annexe B pour l'exploitation du certificat d'étalonnage.

Le mesurande Y est déterminé à partir de N autres grandeurs X_1, X_2, \dots, X_N à travers la relation fonctionnelle f . Le modèle du processus est alors :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

Parmi les X_i figurent les corrections (ou les facteurs correctifs) ainsi que des grandeurs qui prennent en compte toutes les autres sources de variabilité telles que les différents opérateurs, les instruments, les échantillons, les laboratoires et les périodes de mesurage.

La fonction f n'exprime donc pas simplement une loi physique, mais le processus de mesurage ou d'essai et en particulier, la fonction doit contenir toutes les grandeurs qui contribuent significativement à l'incertitude du résultat final.

Lorsque plusieurs grandeurs d'entrée X_i, X_j dépendent d'une même grandeur t , il est parfois utile, d'écrire le modèle mathématique développé en explicitant les grandeurs d'entrée concernées en fonction de cette même grandeur t de façon à éviter l'introduction de termes de covariance dans l'application ultérieure de la loi de propagation des incertitudes.

C1a. Approche intra laboratoire : méthode analytique (cf figure 1)

Cette approche propose d'établir sous forme d'équation la relation existante entre le résultat d'une mesure et toutes les informations utilisées dans le calcul de ce résultat (rendement, courbe d'étalonnage, facteur correctifs...).

Exemple :
$$C = \frac{C_{lue} \times rendement}{facteur_{dilution}}$$

Une des limites de cette approche réside dans le fait que la définition d'un modèle mathématique complet peut être très complexe et/ou la dérivée du modèle mathématique est infaisable pour des raisons économiques ou autres.

C1b. Approche intra laboratoire : caractérisation de la méthode

Lors de la caractérisation initiale des performances d'une méthode, avant sa mise en application, de nombreuses données sont accumulées (fidélité intermédiaire, incertitudes liées au modèle d'étalonnage, justesse...) et peuvent être utilisées pour l'évaluation des incertitudes selon le principe évoqué dans la méthode analytique.

Exemple :
$$u_{mesure}^2 = u_{modèle_étalonnage}^2 + u_{rendement}^2 + u_{fidélité\ intermédiaire}^2 + u_{justesse}^2 + \dots$$

C2a. Approche inter laboratoires : performance de la méthode (cf figure 1)

Pour évaluer les performances d'une méthode analytique au-delà de sa mise en œuvre par un laboratoire, des essais inter laboratoires sont organisés. Le traitement des résultats est réalisé selon la norme NF ISO 5725 « exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure » (partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée ou partie 5 : méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée). Il est à noter que l'estimation de la fidélité est réalisée à partir des résultats obtenus par plusieurs laboratoires.

En parallèle et à minima, le laboratoire devra tenir compte de la justesse de la méthode lors de l'évaluation des incertitudes.

Pour évaluer l'incertitude de la méthode mise en œuvre au laboratoire, il peut être nécessaire d'identifier et d'évaluer des incertitudes complémentaires associées à des facteurs non couverts par l'essai interlaboratoires (dilution échantillon par exemple).

Exemple :
$$u_{mesure}^2 = u_{fidélité\ intermédiaire}^2 + u_{justesse}^2 + u_{dilution\ échantillon}^2 + \dots$$

Il est nécessaire pour qu'un laboratoire puisse utiliser les données de l'essai inter laboratoires de disposer d'échantillons qui soient en adéquation avec ceux qu'il traite habituellement que ce soit pour la quantité mesurée que pour le type de matrice.

C2b. Approche inter laboratoires : essai d'aptitude

Pour évaluer les performances d'un laboratoire par rapport à l'ensemble de la profession, des essais d'aptitude sont organisés en vue d'observer la dispersion des écarts entre la valeur d'un laboratoire et une valeur assignée. Le guide ISO 43-1 précise les modalités d'organisation de ces essais.

En parallèle et à minima, le laboratoire devra tenir compte de la justesse de la méthode lors de l'évaluation des incertitudes.

Pour évaluer l'incertitude de la méthode mise en oeuvre au laboratoire, il peut être nécessaire d'identifier et d'évaluer des incertitudes complémentaires associées à des facteurs non couverts par l'essai d'aptitude (dilution échantillon par exemple).

Exemple :
$$u_{mesure}^2 = u_{fidélité\ intermédiaire}^2 + u_{justesse}^2 + u_{dilution\ échantillon}^2 + \dots$$

Pour pouvoir utiliser les données de l'essai d'aptitude, Il est nécessaire de disposer d'échantillons qui soient en adéquation avec ceux du laboratoire que ce soit pour la quantité mesurée ou le type de matrice.

Exemple :
$$u_{mesure}^2 = u_{variabilité}^2 + u_{justesse}^2 + u_{dilution\ échantillon}^2 + \dots$$

3.4.2. Etape 2 : Calcul des incertitudes-types

Cette étape consiste à calculer les incertitudes-types $u(x_i)$ de chacune des grandeurs d'entrée X_i . Le GUM propose deux types de méthodes pour évaluer ces incertitudes-types.

Les méthodes d'évaluation de type A

Les méthodes d'évaluation de type A se fondent sur l'application de méthodes statistiques à une série de déterminations répétées. Elles sont principalement utilisées pour quantifier les incertitudes de répétabilité des processus de mesurage.

Les méthodes d'évaluation de type B

Elles sont utilisées pour quantifier les incertitudes des différentes composantes intervenant dans le modèle du processus de mesurage : incertitude sur les corrections d'étalonnage, incertitude sur les corrections d'environnement, etc. Les méthodes d'évaluation de type B sont employées lorsqu'il n'est pas souhaité ou lorsqu'il n'est pas possible d'utiliser des méthodes statistiques.

Les méthodes et exemples d'évaluation sont fournies en annexe B.

3.4.3. Etape 3 : Propagation de l'incertitude

Lorsque le modèle est établi et que les incertitudes-types des grandeurs d'entrée du modèle sont évaluées, il est alors appliqué la loi de propagation de l'incertitude pour calculer l'incertitude-type composée associée au résultat de mesurage.

La loi de propagation de l'incertitude permet de calculer l'incertitude-type composée de y , $u_c(y)$ ou sa variance $u_c^2(y)$:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \times u^2(x_i) + 2 \times \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \times \frac{\partial f}{\partial x_j} \times u(x_i, x_j)$$

Avec :

— $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ le coefficient de sensibilité à la variable x_i

— $u^2(x_i)$ la variance de x_i

— $u(x_i, x_j)$ la covariance entre les variables x_i et x_j

Des exemples de simplification et le développement de cette loi sont données en annexe B.

3.4.4. Etape 4 : Expression du résultat final et de son incertitude

En général, l'incertitude est exprimée sous forme d'une incertitude élargie U , telle que :

$$U = k \times u_c(y)$$

où k est le facteur d'élargissement et $u_c(y)$ est l'incertitude-type composée.

La valeur du facteur d'élargissement k est choisie sur la base du niveau de confiance requis pour l'intervalle $[y - U; y + U]$, en général $k = 2$.

Les règles d'arrondissement des résultats sont données en annexe B.

Annexe A

Définitions complémentaires

Les mots et expressions en gras correspondent à des concepts définis dans le VIM : 2007, et qui ne figurent pas nécessairement ici.

A.1. Condition de fidélité intermédiaire (VIM § 2.22)

Condition de **mesurage** dans un ensemble de conditions qui comprennent la même **procédure de mesure**, le même lieu et des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une période de temps étendue, mais peuvent comprendre d'autres conditions que l'on fait varier.

NOTE 1 Les conditions que l'on fait varier peuvent comprendre de nouveaux **étalonnages, étalons**, opérateurs et **systèmes de mesure**.

NOTE 2 Il convient qu'une spécification relative aux conditions contienne, dans la mesure du possible, les conditions que l'on fait varier et celles qui restent inchangées.

NOTE 3 En chimie, on utilise quelquefois le terme « condition de fidélité inter-série » pour désigner ce concept.

A.2. Correction (GUM, annexe B.2.23)

Valeur ajoutée algébriquement au résultat brut d'un mesurage pour compenser une erreur systématique.

NOTE 1 La correction est égale à l'opposé de l'erreur systématique estimée.

NOTE 2 Puisque l'erreur systématique ne peut pas être connue parfaitement, la compensation ne peut pas être complète.

A.3. Covariance (GUM, annexe C.3.4 extrait)

Mesure de la dépendance mutuelle de deux variables aléatoires.

A.4. Facteur d'élargissement (VIM § 2.38)

Nombre supérieur à un par lequel on multiplie une **incertitude-type composée** pour obtenir une **incertitude élargie**.

NOTE Un facteur d'élargissement est habituellement noté par le symbole k

A.5. Fidélité intermédiaire de mesure (VIM § 2.23)

Fidélité de mesure selon un ensemble de **conditions de fidélité intermédiaire**.

A.6. Grandeur (VIM §1.1, extrait)

Propriété d'un phénomène, d'un corps ou d'une substance, que l'on peut exprimer quantitativement sous forme d'un nombre et d'une référence.

NOTE 2 La référence peut être une **unité de mesure**, une **procédure de mesure**, un **matériau de référence**, ou une de leurs combinaisons.

NOTE 3 Les séries ISO 80000 et CEI 80000 *Grandeurs et unités* donnent des symboles de grandeurs. Les symboles de grandeurs sont écrits en italique. Un symbole donné peut noter des grandeurs différentes.

A.7. Grandeur d'influence (VIM § 2.52)

Grandeur qui, lors d'un **mesurage** direct, n'a pas d'effet sur la grandeur effectivement mesurée, mais a un effet sur la relation entre l'**indication** et le **résultat de mesure**.

EXEMPLE 1 Fréquence lors du mesurage direct de l'amplitude constante d'un courant alternatif au moyen d'un ampèremètre.

EXEMPLE 2 Concentration en quantité de matière de bilirubine lors du mesurage direct de la concentration en quantité de matière d'hémoglobine dans le plasma sanguin humain.

EXEMPLE 3 Température d'un micromètre lors du mesurage de la longueur d'une tige, mais pas la température de la tige elle-même qui peut entrer dans la définition du mesurande.

EXEMPLE 4 Pression ambiante dans la source d'ions d'un spectromètre de masse lors du mesurage d'une fraction molaire.

NOTE 1 Un mesurage indirect implique une combinaison de mesurages directs, sur chacun desquels des grandeurs d'influence peuvent avoir un effet.

NOTE 2 Dans le GUM, le concept « grandeur d'influence » est défini comme dans la deuxième édition du VIM, de façon à comprendre non seulement les grandeurs qui ont un effet sur le **système de mesure**, comme dans la définition ci-dessus, mais aussi celles qui ont un effet sur les grandeurs effectivement mesurées. En outre, le concept n'y est pas limité aux mesurages directs.

A.8. Instrument de mesure, appareil de mesure (VIM § 3.1)

Dispositif utilisé pour faire des **mesurages**, seul ou associé à un ou plusieurs dispositifs annexes.

NOTE 1 Un instrument de mesure qui peut être utilisé seul est un **système de mesure**.

NOTE 2 Un instrument de mesure peut être un **appareil de mesure indicateur** ou une **mesure matérialisée**.

A.9. Intervalle de confiance

Intervalle aléatoire (t_1, t_2) dépendant de l'échantillon, tel que :

$$P(t_1 \leq \theta \leq t_2) = 1 - \alpha$$

Avec :

- θ le paramètre inconnu de la population,
- t_1 et t_2 les limites de confiance,
- $1 - \alpha$ le niveau de confiance.

NOTE Cet intervalle est tel que, si l'expérience était répétée un grand nombre de fois dans les mêmes conditions, θ appartiendrait à cet intervalle dans $100 \cdot (1 - \alpha) \%$ des cas.

A.10. Justesse de mesure (VIM § 2.14)

Etroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de **valeurs mesurées** répétées et une **valeur de référence**.

NOTE 1 La justesse de mesure n'est pas une **grandeur** et ne peut donc pas s'exprimer numériquement, mais l'ISO 5725 donne des caractéristiques pour l'étroitesse de l'accord.

NOTE 2 La justesse de mesure varie en sens inverse de l'**erreur systématique** mais n'est pas liée à l'**erreur aléatoire**.

NOTE 3 Il convient de ne pas utiliser le terme « **exactitude de mesure** » pour la justesse de mesure et vice versa.

A.11. Mesurage, mesure (VIM § 2.1)

Processus consistant à obtenir expérimentalement une ou plusieurs **valeurs** que l'on peut raisonnablement attribuer à une **grandeur**.

NOTE 1 Les mesurages ne s'appliquent pas aux **propriétés qualitatives**.

NOTE 2 Un mesurage implique la comparaison de grandeurs et comprend le comptage d'entités.

NOTE 3 Un mesurage suppose une description de la grandeur compatible avec l'usage prévu d'un **résultat de mesure**, une **procédure de mesure** et un **système de mesure** étalonné fonctionnant selon une procédure de mesure spécifiée, incluant les conditions de mesure.

A.12. Mesure matérialisée (VIM § 3.6)

Instrument de mesure qui reproduit ou fournit d'une manière permanente pendant son emploi, des **grandeurs** d'une ou plusieurs **natures**, chacune avec une **valeur** assignée

EXEMPLES Masse marquée, mesure de capacité (fournissant une ou plusieurs valeurs, avec ou sans **échelle de valeurs**), résistance électrique étalon, règle graduée, cale étalon, générateur de signaux étalons, **matériau de référence certifié**.

NOTE 1 L'**indication** d'une mesure matérialisée est sa valeur assignée.

NOTE 2 Une mesure matérialisée peut être un **étalon**.

A.13. Système de mesure (VIM § 3.2)

Ensemble d'un ou plusieurs **instruments de mesure** et souvent d'autres dispositifs, comprenant si nécessaire réactifs et alimentations, assemblés et adaptés pour fournir des informations destinées à obtenir des **valeurs mesurées** dans des intervalles spécifiés pour des **grandeurs de natures** spécifiées.

NOTE Un système de mesure peut consister en un seul instrument de mesure.

A.14. Valeur d'une grandeur (VIM § 1.19)

Ensemble d'un nombre et d'une référence constituant l'expression quantitative d'une **grandeur**.

EXEMPLE 1 Longueur d'une tige donnée : 5,34 m ou 534 cm

EXEMPLE 2 Masse d'un corps donné : 0,152 kg ou 152 g

EXEMPLE 3 Température Celsius d'un spécimen donné : -5 °C

EXEMPLE 4 Fraction massique de cadmium dans un spécimen donné de cuivre : 3 µg/kg ou 3×10^{-9}

EXEMPLE 5 Molalité de Pb²⁺ dans un spécimen donné d'eau : 1,76 µmol/kg

NOTE 1 Selon le type de référence, la valeur d'une grandeur est :

- soit le produit d'un nombre et d'une **unité de mesure**; l'unité un est généralement omise pour les **grandeurs sans dimension**;
- soit un nombre et la référence à une **procédure de mesure**;
- soit un nombre et un **matériau de référence**.

A.15. Valeur limite

Concentration fixée sur la base de connaissances scientifiques, dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine et/ou l'environnement dans son ensemble, à atteindre dans un délai donné, et à ne pas dépasser une fois atteinte.

NOTE Cette valeur est fixée par la réglementation nationale ou européenne (ex : directive).

A.16. Validation de méthode (ISO/CEI 17025 : 2005, § 5.4.5)

La validation est la confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les exigences particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies.

Le laboratoire doit valider les méthodes non normalisées, les méthodes conçues/développées par le laboratoire, les méthodes normalisées employées en dehors de leur domaine d'application prévu, ainsi que les amplifications ou modifications de méthodes normalisées, afin de confirmer que les méthodes sont aptes à l'emploi prévu. La validation doit être aussi étendue que l'impose la réponse aux besoins pour l'application ou le domaine d'application donné. Le laboratoire doit consigner les résultats obtenus, le mode opératoire utilisé pour la validation, ainsi qu'une déclaration sur l'aptitude de la méthode à l'emploi prévu.

NOTE 1 La validation peut également porter sur des procédures pour l'échantillonnage, la manutention et le transport.

NOTE 2 Il convient d'employer l'une ou une combinaison des techniques suivantes pour déterminer la performance d'une méthode :

- étalonnage à l'aide d'étalons de référence ou de matériaux de référence ;
- comparaison des résultats obtenus avec d'autres méthodes ;
- comparaisons entre laboratoires ;
- évaluation systématique des facteurs influençant le résultat ;
- évaluation de l'incertitude des résultats sur la base d'une connaissance scientifique des principes théoriques de la méthode et d'une expérience pratique.

NOTE 3 Lorsque des modifications sont apportées aux méthodes non normalisées validées, il convient de consigner par écrit les incidences des modifications introduites et, s'il y a lieu, de procéder à une nouvelle validation.

La gamme et l'exactitude des valeurs pouvant être obtenues au moyen des méthodes validées (par exemple l'incertitude des résultats, les limites de détection, la sélectivité de la méthode, la linéarité, la limite de répétabilité et/ou de reproductibilité, la robustesse par rapport à des influences extérieures et/ou la sensibilité réciproque aux interférences provenant de la matrice de l'échantillon/objet d'essai) telles qu'estimées en vue de l'emploi prévu, doivent correspondre aux besoins du client.

NOTE 1 La validation inclut la spécification des exigences, la détermination des caractéristiques des méthodes, une vérification que les exigences peuvent être remplies en utilisant la méthode, ainsi qu'une déclaration relative à la validité.

NOTE 2 À mesure que le développement de la méthode se poursuit, il convient de procéder à des revues régulières afin de vérifier que les besoins du client continuent d'être satisfaits. Il convient que tout changement des exigences nécessitant des modifications du plan de développement soit approuvé et autorisé.

NOTE 3 La validation est toujours un équilibre entre les coûts, les risques et les possibilités techniques. Il existe de nombreux cas où la gamme et l'incertitude des valeurs (par exemple exactitude, limite de détection, sélectivité, linéarité, répétabilité, reproductibilité, robustesse et sensibilité réciproque) ne peuvent être données que de façon simplifiée pour cause de manque d'informations.

Annexe B

Estimation des incertitudes

Cette annexe détaille l'ensemble du processus d'estimation des incertitudes pour disposer d'une vue d'ensemble de la démarche. Le lecteur reconnaîtra plusieurs points qui ont déjà été présentés dans le début du document, pour en expliquer les principes.

B.1 Diminution des erreurs

Diminution des erreurs aléatoires par répétition des mesurages

L'erreur aléatoire provient probablement de variations temporelles et spatiales non prévisibles ou stochastiques de grandeurs d'influence. Les effets de telles variations, appelés ci-après effets aléatoires, entraînent des variations pour les observations répétées du mesurande.

Bien qu'il ne soit pas possible de compenser l'erreur aléatoire d'un résultat de mesurage, elle peut généralement être réduite en augmentant le nombre d'observations. Son espérance mathématique ou valeur espérée est égale à zéro.

NOTE "L'écart-type expérimental de la moyenne arithmétique d'une série d'observations *n'est pas* l'erreur aléatoire de la moyenne, bien qu'on le désigne ainsi dans certaines publications. Mais c'est, en fait, une mesure de l'incertitude de la moyenne due aux effets aléatoires. La valeur exacte de l'erreur sur la moyenne provenant de ces effets ne peut pas être connue." (GUM § 3.2.2).

Réduction des erreurs systématiques par application de corrections

Cette opération est indéniablement la plus difficile pour le métrologue ; elle va requérir de sa part un sens aigu de l'analyse. Le processus de mesurage doit être étudié de façon à identifier le maximum de causes d'erreur, puis les corrections nécessaires pour compenser ces erreurs présumées doivent être estimées.

Une grande connaissance du procédé de mesurage et des principes physiques mis en jeu est bien souvent nécessaire pour identifier les facteurs qui peuvent avoir une influence sur le résultat de mesurage.

Dans la pratique, de nombreuses sources d'erreurs peuvent intervenir :

- effet des grandeurs d'influence (température, pression, humidité...),
- interférence (effet de matrice),
- erreur de justesse des instruments,
- perturbation de la grandeur mesurée par la présence de l'instrument de mesurage,
- erreur d'arrondissement,
- erreur dans un algorithme de traitement de résultats de mesurage,
- erreur introduite par la méthode de mesurage,
- erreur introduite par la méthode analytique...

Dans le cas général, de nombreuses corrections sont appliquées soit pour tenter de compenser les erreurs présumées, soit pour exprimer les résultats dans des conditions standards.

Pour celles qui sont identifiées, des corrections sont appliquées pour les compenser. Toutefois, malgré ces corrections, il subsistera un doute, une incertitude sur la valeur des corrections.

Par ailleurs, il est important de noter que, même si une correction n'est pas connue, il est essentiel de la faire figurer dans le modèle mathématique décrivant le processus de mesurage ; sa valeur sera prise égale à zéro, mais son incertitude-type associée et donc sa contribution à l'incertitude sur le résultat de mesurage sera quand même prise en compte.

B.2. Différents types d'approche pour la modélisation du processus de mesurage

Il existe deux types d'approche pour estimer les différentes incertitudes. : intra et inter laboratoire.

Approche intra laboratoire : méthode analytique

Cette approche propose d'établir sous forme d'équation la relation existante entre le résultat d'une mesure et toutes les informations utilisées dans le calcul de ce résultat (rendement, courbe d'étalonnage, facteur correctifs...).

Une des limites de cette approche réside dans le fait que la définition d'un modèle mathématique complet peut être très complexe et/ou la dérivation du modèle mathématique est infaisable pour des raisons économiques ou autres.

Exemple :

$$C = \frac{C_{lue} \times rendement}{facteur_{dilution}}$$

Approche intra laboratoire : caractérisation de la méthode

Lors de la validation avant la mise en application d'une méthode d'essai, de nombreuses données sont accumulées (fidélité intermédiaire, incertitudes liées au modèle d'étalonnage, justesse...) et peuvent être utilisées pour l'évaluation des incertitudes selon le principe évoqué dans la méthode analytique.

Exemple :

$$u_{mesure}^2 = u_{modèle_étalonnage}^2 + u_{rendement}^2 + u_{fidélité\ intermédiaire}^2 + u_{justesse}^2 + \dots$$

Approche inter laboratoires : performance de la méthode

Pour évaluer les performances d'une méthode analytique, des essais inter laboratoires sont organisés. Le traitement des résultats est réalisé selon la norme NF ISO 5725 « exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure (partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée ou partie 5 : méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée). Il est à noter que l'estimation de la fidélité est réalisée à partir des résultats obtenus par plusieurs laboratoires.

En parallèle et au minima, le laboratoire devra tenir compte de la justesse de la méthode lors de l'évaluation des incertitudes.

Pour évaluer l'incertitude de la méthode mise en oeuvre au laboratoire, il peut être nécessaire d'identifier et d'évaluer des incertitudes complémentaires associées à des facteurs non couverts par l'essai interlaboratoires (dilution échantillon par exemple).

Pour pouvoir utiliser les données de l'essai inter laboratoires, Il est nécessaire de disposer d'échantillons qui soient en adéquation avec ceux du laboratoire que ce soit pour la quantité mesurée que pour le type de matrice.

Exemple :

$$u_{mesure}^2 = u_{fidélité\ intermédiaire}^2 + u_{justesse}^2 + u_{dilution\ échantillon}^2 + \dots$$

Approche inter laboratoires : essai d'aptitude

Pour évaluer les performances d'un laboratoire par rapport à l'ensemble de la profession, des essais d'aptitude sont organisés en vue d'observer la dispersion des écarts entre la valeur d'un laboratoire et une valeur assignée. Le guide ISO 43-1 précise les modalités d'organisation de ces essais. Il est à noter que la valeur assignée et sa variabilité (valeur de référence) sont obtenues à partir de méthodes qui peuvent être différentes de celle dont on cherche à évaluer l'incertitude ainsi que les résultats provenant de laboratoires extérieurs.

En parallèle et au minima, le laboratoire devra tenir compte de la justesse de la méthode lors de l'évaluation des incertitudes.

Pour évaluer l'incertitude de la méthode mise en oeuvre au laboratoire, il peut être nécessaire d'identifier et d'évaluer des incertitudes complémentaires associées à des facteurs non couverts par l'essai d'aptitude (dilution échantillon par exemple).

Il est nécessaire pour pouvoir utiliser les données de l'essai d'aptitude de disposer d'échantillons qui soient en adéquation avec ceux du laboratoire que ce soit pour la quantité mesurée ou le type de matrice.

Exemple :
$$u_{mesure}^2 = u_{variabilité}^2 + u_{justesse}^2 + u_{dilution\ échantillon}^2 + \dots$$

B.3. Méthodes d'évaluation des incertitudes

Cette étape consiste à calculer les incertitudes-types $u(x_i)$ de chacune des grandeurs d'entrée X_i . Le GUM propose deux types de méthodes pour évaluer ces incertitudes-types.

Les méthodes d'évaluation de type A

Les méthodes d'évaluation de type A se fondent sur l'application de méthodes statistiques à une série de déterminations répétées. Elles sont principalement utilisées pour quantifier les incertitudes de répétabilité des processus de mesurage.

Lorsqu'un procédé de mesurage est répété en conservant (au mieux) les mêmes conditions, une dispersion des valeurs mesurées est généralement constatée si le procédé de mesurage a une résolution suffisante. Avec n valeurs indépendantes (x_i), le meilleur estimateur de l'espérance de la population est donné par la moyenne arithmétique des valeurs individuelles \bar{x} . L'estimateur de l'espérance est donné par :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

L'estimateur de l'écart-type (expérimental) est donné par :

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

L'opérateur réalise souvent de nombreuses séries de mesurages (le nombre de mesurages à l'intérieur des séries pouvant être différent) avec la même méthode, la même procédure, les mêmes instruments et dans des conditions similaires.

De ces différentes séries, il pourra calculer des estimateurs de la variance de la population :

$$s_1^2, s_2^2, \dots, s_k^2$$

Chacune des séries correspondant à un nombre de mesurages (n_1, n_2, \dots, n_k).

NOTE Une meilleure connaissance de la variance de la population totale peut être obtenue en combinant ces différents estimateurs (variance accumulée) :

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 + \dots + (n_k - 1)s_k^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_k - 1)}$$

Ce qui s'écrit également en fonction du nombre de degrés de liberté $\nu_i = n_i - 1$.

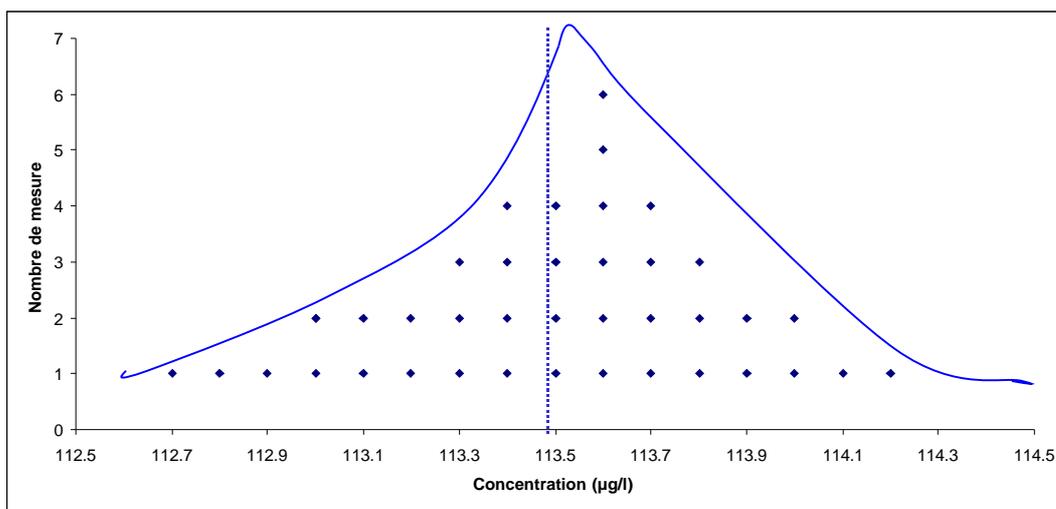
$$s^2 = \frac{\nu_1 s_1^2 + \nu_2 s_2^2 + \dots + \nu_k s_k^2}{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_k}$$

Exemple :

Plusieurs mesures de concentrations ont été réalisées. La série de données « brutes » est la suivante

112.8	113.5	112.7	113.0	114.1	113.1
113.4	113.8	113.9	113.7	113.4	113.6
113.3	113.0	113.2	114.0	113.1	113.5
113.7	113.6	113.6	113.4	113.3	113.6
113.8	113.0	113.6	113.2	113.8	113.4
113.5	113.7	112.9	113.6	113.5	113.7
113.3	114.0	113.9	114.2		

Et peut être schématisée de la manière suivante :



$$\bar{x} = 113,69$$

$$s = 0,59$$

Les méthodes d'évaluation de type B

Elles sont utilisées pour quantifier les incertitudes des différentes composantes intervenant dans le modèle du processus de mesurage : incertitude sur les corrections d'étalonnage, incertitude sur les

corrections d'environnement, etc. Les méthodes d'évaluation de type B sont employées lorsqu'il n'est pas souhaité ou lorsqu'il n'est pas possible d'utiliser des méthodes statistiques.

Ces méthodes d'évaluation de type B se fondent sur l'expérience des opérateurs, sur l'exploitation des essais antérieurs, sur la connaissance des phénomènes physiques...Elles peuvent provenir de certificat d'étalonnage ou de matériaux certifiés.

Pour chacun des X_i intervenant dans le modèle décrivant le processus de mesurage, les incertitudes-types correspondantes sont appréciées en utilisant toutes les informations techniques disponibles (étendue des valeurs possibles et distribution a priori).

Différentes formes de distribution sont utilisées pour l'évaluation des incertitudes selon les méthodes de type B : les plus courantes sont la loi uniforme, la loi normale tronquée, la distribution triangle, la distribution en U. Se reporter à l'annexe F pour la description des lois usuelles.

Exemple : Une correction doit être appliquée dans un processus de mesurage, mais cette correction (x_i) n'est pas très bien connue ; la seule information est qu'elle est comprise entre deux limites, inférieure (a_{ii}) et supérieure (a_{is})

La valeur de la correction est estimée par :

$$x_i = \frac{1}{2}(a_{ii} + a_{is})$$

et l'estimateur de la variance correspondante est :

$$s_{x_i}^2 = \frac{1}{12}(a_{ii} - a_{is})^2$$

Si la différence entre les deux limites (inférieure et supérieure) est notée $2a_i$ ou d , alors l'équation précédente peut s'écrire :

$$s_{x_i}^2 = \frac{1}{3}a_i^2 = \frac{1}{12}d^2$$

D'où l'estimation de l'incertitude-type sur x_i :

$$u(x_i) = \frac{a_i}{\sqrt{3}} = \frac{d}{\sqrt{12}}$$

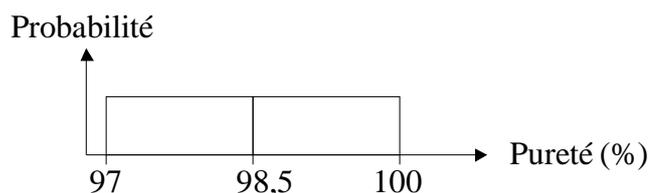
Ces calculs correspondent à une loi uniforme, ce qui signifie que x_i a la même chance de prendre une quelconque valeur dans l'intervalle $[a_{ii}, a_{is}]$.

Exemple 1 : expression de l'incertitude de la pureté d'un composé.

Lors de l'acquisition d'un produit pur, le certificat du fournisseur précise que la pureté est au minimum de 97 %.

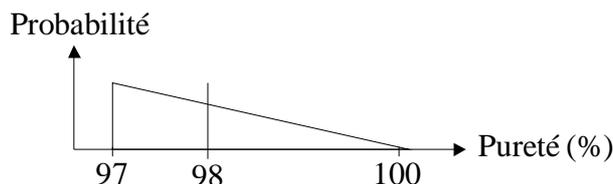
L'opérateur émet deux hypothèses sur la base de ses connaissances :

la valeur réelle de la pureté peut statistiquement prendre toutes les valeurs comprises entre 97 et 100 % : toutes les valeurs comprise entre 97 et 100 % ont la même probabilité d'exister ; la loi de probabilité est donc la loi uniforme :



$$u = \frac{a}{\sqrt{3}} = 0,866 \%$$

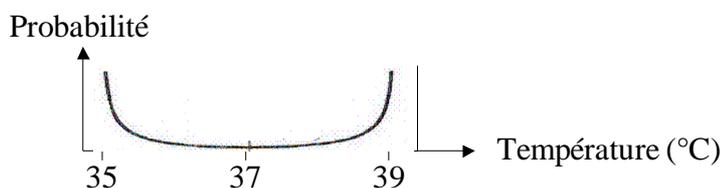
si le fournisseur pouvait purifier plus le produit, il le ferait. Statistiquement, les valeurs de la pureté sont plus proches de 97 % que de 100 % ; la loi de probabilité est donc la loi triangle rectangle :



$$u = \frac{a}{\sqrt{4,5}} = 0,71\%$$

Exemple 2 : température dans une enceinte thermostatée

Dans une enceinte thermostatée (étuve bactériologique par exemple), la température doit être comprise entre $37 \pm 2^\circ\text{C}$. Lorsqu'elle atteint 35°C , le chauffage de l'enceinte se met en route ; la température augmente jusqu'à 39°C . Là le système est à nouveau opérationnel jusqu'à 35°C , et ainsi de suite. L'opérateur observe ce phénomène et attribue une loi dérivée d'arc sinus :



$$u = \frac{a}{\sqrt{2}} = 1,4^\circ\text{C}$$

Exemples de simplification et de développement de la loi de propagation de l'incertitude

Lorsque le modèle est établi et que les incertitudes-types des grandeurs d'entrée du modèle sont évaluées, il est alors appliqué la loi de propagation de l'incertitude pour calculer l'incertitude-type composée associée au résultat de mesurage.

La loi de propagation de l'incertitude permet de calculer l'incertitude-type composée de y , $u_c(y)$ ou sa variance $u_c^2(y)$:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \times u^2(x_i) + 2 \times \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \times \frac{\partial f}{\partial x_j} \times u(x_i, x_j)$$

Avec :

— $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ le coefficient de sensibilité à la variable x_i

— $u^2(x_i)$ la variance de x_i

— $u(x_i, x_j)$ la covariance entre les variables x_i et x_j

La loi de propagation de l'incertitude qui dans sa généralité peut paraître un peu complexe, se simplifie dans bien des cas.

NOTE 1 Les dérivées partielles représentent les "coefficients de sensibilité du résultat" aux différentes grandeurs d'entrée. Par exemple, si dans le modèle mathématique intervient la température comme grandeur d'influence, alors la dérivée partielle correspondante représente le coefficient de sensibilité à une variation de la température de l'instrument de mesure.

NOTE 2 Dans le cas de grandeurs non corrélées, les covariances sont égales à zéro et l'équation (10) peut être simplifiée de la façon suivante :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \times u^2(x_i)$$

NOTE 3 Formule de propagation de l'incertitude relative

Dans le cas d'un modèle mathématique de la forme $Y = C \times X_1^{p_1} \times X_2^{p_2} \times \dots \times X_N^{p_N}$ où les exposants p_i sont des nombres connus, positifs ou négatifs, d'incertitudes négligeables, l'application de la loi de propagation de l'incertitude (10) conduit à :

$$u_c^2(y) = \left[\frac{\partial y}{\partial c} \right]^2 \times u^2(c) + \left[\frac{\partial y}{\partial x_1^{p_1}} \right]^2 \times u^2(x_1^{p_1}) + \left[\frac{\partial y}{\partial x_2^{p_2}} \right]^2 \times u^2(x_2^{p_2}) + \dots + \left[\frac{\partial y}{\partial x_N^{p_N}} \right]^2 \times u^2(x_N^{p_N})$$

Soit, après calcul des dérivées,

$$u_c^2(y) = 0 + \left[c \times p_1 \times x_1^{p_1-1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times x_N^{p_N} \right]^2 \times u^2(x_1^{p_1}) + \left[c \times x_1^{p_1} \times p_2 \times x_2^{p_2-1} \times \dots \times x_N^{p_N} \right]^2 \times u^2(x_2^{p_2}) + \dots + \left[c \times x_1^{p_1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times p_N \times x_N^{p_N-1} \right]^2 \times u^2(x_N^{p_N})$$

L'équation (13) est ensuite divisée par y^2 , ce qui conduit à l'équation (14) :

$$\left[\frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = \left[\frac{c \times p_1 \times x_1^{p_1-1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times x_N^{p_N}}{c \times x_1^{p_1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times x_N^{p_N}} \right]^2 \times u^2(x_1^{p_1}) + \left[\frac{c \times x_1^{p_1} \times p_2 \times x_2^{p_2-1} \times \dots \times x_N^{p_N}}{c \times x_1^{p_1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times x_N^{p_N}} \right]^2 \times u^2(x_2^{p_2}) + \dots + \left[\frac{c \times x_1^{p_1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times p_N \times x_N^{p_N-1}}{c \times x_1^{p_1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times x_N^{p_N}} \right]^2 \times u^2(x_N^{p_N})$$

Après simplification, l'équation (14) prend la forme suivante :

$$\left[\frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = \sum_{i=1}^N \left[p_i \times \frac{u(x_i)}{x_i} \right]^2$$

On constate que les dérivées partielles n'interviennent plus dans la formule de propagation de l'incertitude relative, ce qui simplifie les calculs et implique son utilisation quand le modèle est multiplicatif.

Dans le cas particulier de préparation d'une solution étalon de concentration C_{finale} à partir d'une solution de concentrations $C_{initiale}$ par différentes dilutions successives, le modèle mathématique a la forme suivante :

$$C_{finale} = C_{initiale} \times V_1 \times V_2 \times \dots \times V_N$$

Comme $p_1 = p_2 = \dots = p_N = 1$, l'équation (15) se simplifie de la façon suivante :

$$\left[\frac{u_c(C_{finale})}{C_{finale}} \right]^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{u(V_i)}{V_i} \right]^2 + \left(\frac{u(C_{initiale})}{C_{initiale}} \right)^2$$

B.4. Règles d'arrondissement des résultats

L'incertitude est exprimée sous forme d'une incertitude élargie U , telle que :

$$U = k \times u_c(y)$$

où k est le facteur d'élargissement et $u_c(y)$ est l'incertitude-type composée.

La valeur du facteur d'élargissement k est choisie sur la base du niveau de confiance requis pour l'intervalle $[y - U; y + U]$, en général $k = 2$.

Les valeurs numériques de l'estimation Y et de son incertitude-type composée $u_c(y)$ ou de U ne doivent pas être données avec un nombre excessif de chiffres. Il suffit habituellement de fournir l'incertitude-type composée ou l'incertitude élargie avec 2 chiffres significatifs différents de zéro.

Pour la valeur numérique du résultat, le dernier chiffre à retenir est celui qui à la même position que le deuxième chiffre significatif dans l'expression de l'incertitude, soit par exemple :

$$C_{Cd} = 45,2 \text{ ng/l} \pm 5,8 \text{ ng/l}$$

$$C_{Cd} = 45,20 \text{ ng/l} \pm 0,12 \text{ ng/l}$$

Pour arrondir les résultats, les règles de Gauss sont souvent utilisées. Elles sont définies comme suit :

— Lorsque le chiffre qui suit immédiatement le dernier chiffre à retenir est inférieur à 5, le dernier chiffre à retenir reste sans changement,

Ex : $1,024 \rightarrow$ arrondi à 1,02

— Lorsque le chiffre qui suit immédiatement le dernier chiffre à retenir est supérieur à 5, le dernier chiffre à retenir est majoré d'une unité,

Ex : $1,027 \rightarrow$ arrondi à 1,03

— Lorsque le chiffre qui suit immédiatement le dernier chiffre à retenir est égal à 5 et est suivi d'au moins un chiffre différent de zéro, le dernier chiffre à retenir est majoré d'une unité,

Ex : $1,0251 \rightarrow$ arrondi à 1,03

— Lorsque le chiffre qui suit immédiatement le dernier chiffre à retenir est égal à 5 et n'est suivi d'aucun autre chiffre ou est seulement suivi de zéros, le dernier chiffre à retenir est conservé s'il est pair, augmenté s'il est impair.

Ex : $1,0250 \rightarrow$ arrondi à 1,02

Ex : 1,0350 → arrondi à 1,04

Dans le cadre de la détermination des incertitudes élargies, les règles d'arrondissement de Gauss ont été simplifiées de la façon suivante : quel que soit le dernier chiffre, on arrondit toujours l'avant-dernier chiffre au chiffre supérieur.

Ex : 1,02 → arrondi à 1,1

1,09 → arrondi à 1,1

Les règles d'arrondissement ci-dessus sont celles définies par le GUM. Parfois, selon le domaine sectoriel, il est possible de trouver d'autres règles comme la norme NF T 90-220 qui précise que :

- Dans le cas de l'expression d'un écart-type, l'arrondi de la valeur d'incertitude ($U = 2 s$) doit rester cohérent avec le format de résultat d'analyse.
- Dans le cas de l'expression en coefficient de variation, la valeur d'incertitude ($U = 2 CV$) est arrondie à la valeur supérieure de 5 en 5.

Annexe C

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 sont strictement identiques.

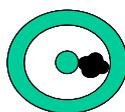
En réalité, nous obtenons...

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



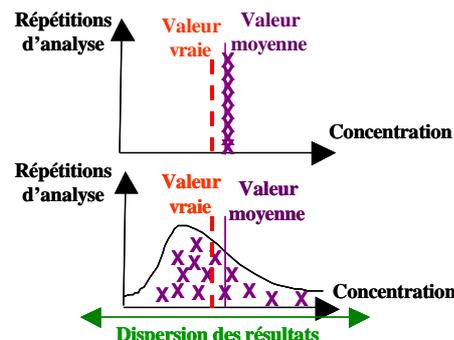
Fidèle mais pas juste



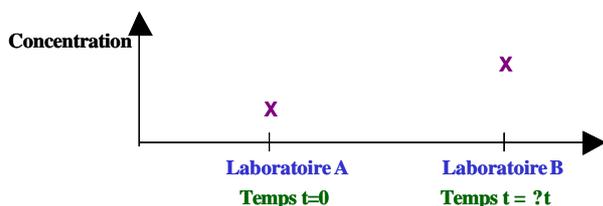
Juste mais pas fidèle



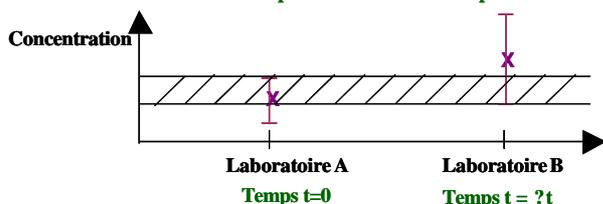
Juste et fidèle



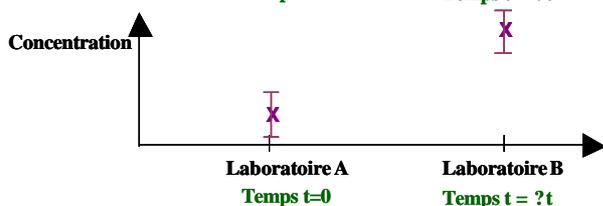
A quoi servent les incertitudes ?



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 = $20 \pm 1 \text{ mg/L (k=2)}$ ou $20 \text{ mg/L} \pm 5\% \text{ (k=2)}$

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 XPT90220 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.

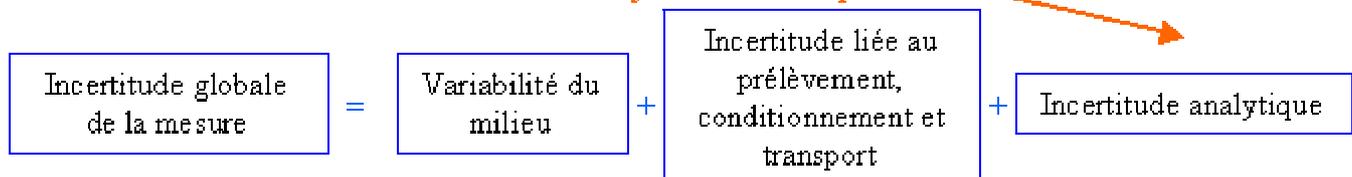
3. Détermination de l'incertitude-type composée : loi de propagation de l'incertitude,

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



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).

Annexe D

Lecture d'un certificat d'étalonnage

D.1. Etalonnage

C'est l'opération qui, dans des conditions spécifiées, établit en une première étape une relation entre les valeurs et les incertitudes de mesure associées qui sont fournies par des étalons et les indications correspondantes avec les incertitudes associées, puis utilise en une seconde étape cette information pour établir une relation permettant d'obtenir un résultat de mesure à partir d'une indication.

NOTE 1 : Un étalonnage peut être exprimé sous la forme d'un énoncé, d'une fonction d'étalonnage, d'un **diagramme d'étalonnage**, d'une **courbe d'étalonnage** ou d'une table d'étalonnage. Dans certains cas, il peut consister en une **correction** additive ou multiplicative de l'indication avec une incertitude de mesure associée.

NOTE 2 : Il convient de ne pas confondre l'étalonnage avec l'**ajustage d'un système de mesure**, souvent appelé improprement « auto-étalonnage », ni avec la **vérification** de l'étalonnage.

NOTE 3 : La seule première étape dans la définition est souvent perçue comme étant l'étalonnage.

Le résultat d'un étalonnage peut être consigné dans un document appelé certificat d'étalonnage.

D.2. Contenu du certificat

Selon, l'ISO/CEI 17025 : 2005 , (§ 5.10.2), à moins que le laboratoire n'ait des raisons valides pour ne pas le faire, chaque [rapport d'essai ou] certificat d'étalonnage doit comporter au moins les indications suivantes:

- a) un titre (par exemple [«Rapport d'essai» ou] «Certificat d'étalonnage»);
- b) le nom et l'adresse du laboratoire, ainsi que le lieu où [les essais ou] les étalonnages ont été effectués, s'il diffère de l'adresse du laboratoire;
- c) l'indication unique [du rapport d'essai ou] du certificat d'étalonnage (tel que le numéro de série) et, sur chaque page, une indication permettant d'assurer que la page est reconnue comme faisant partie [du rapport d'essai ou] du certificat d'étalonnage, avec une indication claire de la fin [du rapport d'essai ou] du certificat d'étalonnage;
- d) le nom et l'adresse du client;
- e) l'identification de la méthode employée;
- f) la description, la condition et l'identification non ambiguë de l'objet soumis [à l'essai ou] à l'étalonnage;
- g) la date de réception de chaque objet soumis [à l'essai ou] à l'étalonnage lorsque cela est essentiel pour la validité et l'application des résultats, et la date d'exécution de chaque [essai ou] étalonnage;
- h) une référence au plan et aux procédures d'échantillonnage utilisés par le laboratoire ou d'autres organismes lorsque celles-ci sont pertinentes pour la validité ou l'application des résultats;
- i) les résultats [de l'essai ou] de l'étalonnage avec, s'il y a lieu, les unités de mesure;
- j) le (les) nom(s), fonction(s) et signature(s), ou une identification équivalente, de la (des) personne(s) autorisant [le rapport d'essai ou] le certificat d'étalonnage;
- k) s'il y a lieu, une déclaration selon laquelle les résultats ne se rapportent qu'aux objets soumis [à l'essai ou] à l'étalonnage.

NOTE 1 Il convient que les exemplaires sur papier [des rapports d'essai et] des certificats d'étalonnage comportent également le numéro de la page et le nombre total de pages.

NOTE 2 Il est recommandé aux laboratoires d'insérer un avertissement spécifiant que [le rapport d'essai ou] le certificat d'étalonnage ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Et § 5.10.4, outre les exigences répertoriées ci-dessus, les certificats d'étalonnage doivent inclure les éléments suivants, lorsque cela est nécessaire pour l'interprétation des résultats d'étalonnage :

- a) les conditions (par exemple ambiantes) dans lesquelles les étalonnages ont été effectués et qui ont une influence sur les résultats des mesurages ;
- b) l'incertitude de mesure et/ou une déclaration de conformité à une spécification métrologique définie ou à certains articles de celle-ci ;
- c) des preuves de la traçabilité des mesures.

Le certificat d'étalonnage doit exclusivement se rapporter aux grandeurs et aux résultats des essais fonctionnels. Si une déclaration de conformité à une spécification est établie, elle doit identifier les articles de la spécification qui sont respectés et ceux qui ne le sont pas.

Lorsqu'un instrument à étalonner a été ajusté ou réparé, les résultats d'étalonnage avant et après l'ajustage ou la réparation, s'ils sont disponibles, doivent être rapportés.

Un certificat d'étalonnage (ou un étiquetage d'étalonnage) ne doit contenir aucune recommandation concernant l'intervalle d'étalonnage sauf si cela a été convenu avec le client. Une réglementation légale peut supplanter cette exigence.

D.3. Exploitation du certificat

A partir d'un mesurage individuel x ou d'une moyenne de n mesurages, réalisés dans des conditions de répétabilité, l'utilisateur pourra calculer une valeur corrigée du résultat de mesurage :

$$y = \bar{x} + C \quad \text{ou} \quad y = a \times \bar{x} ,$$

avec : a, C : facteurs correctifs

Alors, l'incertitude de mesure s'exprime par :

$$u^2(y) = u^2(\bar{x}) + u^2(C) \quad \text{ou} \quad \frac{u^2(y)}{y^2} = \frac{u^2(\bar{x})}{\bar{x}^2} + \frac{u^2(a)}{a^2}$$

La composante $u^2(C)$ ou $\frac{u^2(a)}{a^2}$ est fournie par le laboratoire d'étalonnage.

L'utilisateur doit évaluer la composante $u^2(\bar{x})$ en tenant compte de :

- la stabilité du processus de mesurage et la répétabilité de l'appareil,
- du nombre de points de mesure,
- des conditions d'installation de l'appareil,
- de l'incertitude de l'appareil associé s'il est différent de celui utilisé pour l'étalonnage,
- de la dérive entre deux étalonnages,
- etc...

Annexe E

Lecture d'un certificat de Matériaux de Références Certifiés

E.1. Matériaux de Références Certifiés (VIM, § 5.14)

matériau de référence, accompagné d'une documentation délivrée par un organisme faisant autorité et fournissant une ou plusieurs valeurs de propriétés spécifiées avec les incertitudes et les traçabilités associées, en utilisant des procédures valables.

EXEMPLE Sérum humain dont la **valeur** assignée à la concentration de cholestérol et l'**incertitude de mesure** associée sont indiquées dans un certificat et qui sert d'**étalon** dans un **étalonnage** ou de matériau de contrôle de la **justesse de mesure**.

NOTE 1 La documentation mentionnée est délivrée sous la forme d'un « certificat » (voir le Guide ISO 31:2000).

NOTE 2 Des procédures pour la production et la certification de matériaux de référence certifiés sont données, par exemple, dans les Guide ISO 34 et Guide ISO 35.

NOTE 3 Dans la définition, le terme « incertitude » peut désigner soit une incertitude de mesure, soit l'incertitude associée à la valeur d'une **propriété qualitative**, telle que l'identité ou la séquence. Le terme « traçabilité » peut désigner soit la **traçabilité métrologique** de la valeur d'une grandeur, soit la traçabilité de la valeur d'une propriété qualitative.

NOTE 4 Les valeurs de grandeurs spécifiées des matériaux de référence certifiés exigent une traçabilité métrologique avec une incertitude de mesure associée (voir *Accred. Qual. Assur.* : 2006).

E.2. Contenu du certificat

Selon, le guide ISO 31 :2000, le certificat doit contenir :

- Le nom du matériau ;
- Le fabricant et le code de fabrication du matériau ;
- La description générale du matériau ;
- L'utilisation prévue ;
- Les instructions pour une utilisation appropriée ;
- Les instructions pour des conditions de stockage appropriées ;
- La(es) valeur(s) des propriétés certifiées(s), chacune étant accompagnée d'une détermination de l'incertitude ;
- La(es) méthode(s) utilisée(s) pour obtenir les valeurs des propriétés (de manière détaillée lorsque les valeurs dépendent de la méthode de mesurage) ;
- La durée de validité, le cas échéant.

Alors que les informations mentionnées auparavant sont essentielles, le volume de détails requis pour chaque rubrique varie en fonction de la nature du matériau.

E.3. Exploitation du certificat

Les valeurs certifiées sont obligatoirement accompagnées de leur incertitude ainsi que du facteur d'élargissement, permettant ainsi de connaître l'incertitude type.

Annexe F

Mode d'évaluation de l'incertitude-type et choix de la loi de distribution

Tableau F.1 : Lois usuelles pour le calcul d'incertitude

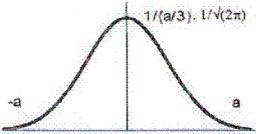
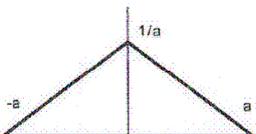
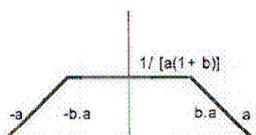
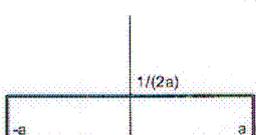
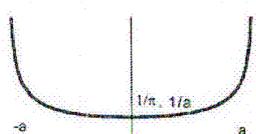
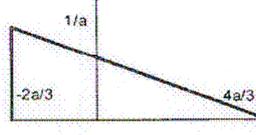
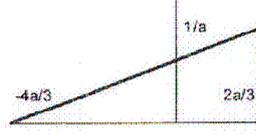
Lois usuelles pour le calcul d'incertitude			
Chacune a une moyenne nulle et une étendue $d = 2a$			
Lois symétriques		variance	écart-type
normale 99,73% $a = 3\sigma$		$\frac{d^2}{36} = \frac{a^2}{9}$	$\frac{d}{6} = \frac{a}{3}$
triangle isocèle		$\frac{d^2}{24} = \frac{a^2}{6}$	$\frac{d}{\sqrt{24}} = \frac{a}{\sqrt{6}}$
trapèze isocèle $0 < b < 1$		$\frac{d^2(1+b^2)}{24} = \frac{a^2(1+b^2)}{6}$	$\frac{d\sqrt{1+b^2}}{\sqrt{24}} = \frac{a\sqrt{1+b^2}}{\sqrt{6}}$
uniforme		$\frac{d^2}{12} = \frac{a^2}{3}$	$\frac{d}{\sqrt{12}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$
dérivée d'arc sinus		$\frac{d^2}{8} = \frac{a^2}{2}$	$\frac{d}{\sqrt{8}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$
Lois asymétriques		variance	écart-type
triangle rectangle	 	$\frac{d^2}{18} = \frac{a^2}{4,5}$	$\frac{d}{\sqrt{18}} = \frac{a}{\sqrt{4,5}}$

Tableau F.2 : Exemples d'attribution de lois usuelles pour le calcul d'incertitude

Composante	Distribution à priori	Écart-type
Incertitude d'étalonnage - avant le 1.1.1992 : $U = 3 \cdot u_c$ - après le 1.1.1992 : $U = 2 \cdot u_c$	Convention	$\frac{U}{3}$
	Convention	$\frac{U}{2}$
Résolution d'un indicateur numérique : b	Uniforme	$\frac{b}{2\sqrt{3}}$
Hystérésis : différence maximum entre indications obtenues par valeurs croissantes et décroissantes : b	Uniforme	$\frac{b}{2\sqrt{3}}$
Dérive (3 cas possibles) : - tendance pouvant être modélisée - pas de tendance précise - dérive entre 2 étalonnages égale à a	Application d'une correction	Incertitude sur la correction
	Reproductibilité	Méthode type A
	Uniforme	$\frac{a}{\sqrt{3}}$
Grandeurs d'influence variant entre 2 extremums $\pm a$ de façon sensiblement sinusoïdale (ex. : régulation de température d'un local)	Dérivée d'arc sinus	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
Instrument conforme à une classe définie par $\pm a$	Uniforme	$\frac{a}{\sqrt{3}}$