

# GUIDE METHODOLOGIQUE POUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES EN ANALYSE CHIMIQUE

C. Rivier, B. Lalère

Bureau National de Métrologie - Laboratoire National d'Essais  
1 rue Gaston Boissier, 75724 Paris cedex 15

## Résumé

La norme ISO/CEI 17025 impose aux laboratoires d'estimer leurs incertitudes de mesure.

Etant donné la variété des analyses et malgré l'existence de documents spécifiques, les laboratoires d'analyse chimique ont du mal à structurer leur démarche pour estimer leurs incertitudes.

Cet article présente, de façon succincte, une démarche décrite plus largement dans un guide réalisé dans le cadre du projet METREAU financé par le Ministère de la Recherche en 2002.

La démarche proposée est basée sur l'exploitation des données disponibles au sein des laboratoires : cartes de contrôle, essais d'aptitude...

Après une brève description des différents types d'approches possibles, un exemple concret, basé sur des données fournies par un laboratoire d'analyse, est présenté.

## Abstract

Standard ISO/IEC 17025 demands to the laboratories to estimate their measurement uncertainties.

Considering the diversity of the analysis and despite specific documents, chemical analysis laboratories encounter some problems to structure their approach to estimate their uncertainties.

This article briefly presents an approach described with more details in a guide realized in the frame of the METREAU project financed by the French Ministry of Research.

The approach proposed is based on the use of the data available in the laboratories : control charts, proficiency testing schemes...

After a quick description of the different approaches, a concrete example based on data given by an analytical laboratory, is presented.

## La norme ISO/CEI 17025 : de nouvelles exigences pour l'estimation des incertitudes

Depuis l'application de la norme ISO/CEI 17025 [1], « les laboratoires d'essais doivent [...] posséder et appliquer des procédures pour estimer l'incertitude de mesure ».

Différents documents traitent des incertitudes de mesure. Le GUM [2] (Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure) constitue, notamment, la référence normative obligatoire dans ce domaine. Le guide Eurachem « Quantifying uncertainty in analytical measurements » [3] fait, actuellement, aussi office de référence dans le domaine des analyses chimiques.

Cependant, étant donné la diversité des analyses effectuées par les laboratoires, l'application de ces documents reste toujours difficile. C'est pourquoi, différents textes, proposant des solutions alternatives à la démarche décrite dans le GUM, sont actuellement à l'étude au sein d'organismes nationaux et internationaux tels que l'AFNOR [4], ILAC [5], EA [6], ISO [7]...

L'objectif de ce guide est de présenter différentes approches pratiques pour l'estimation des incertitudes de mesure dans le domaine des analyses chimiques, conformes aux textes actuellement en vigueur.

Après une brève description des différents types d'approches possibles, un exemple d'estimation d'incertitude, effectué à partir de données fournies par le Laboratoire Départemental d'Analyse et de Recherche de Dordogne, est présenté.

Enfin, une comparaison entre les différentes approches devrait permettre aux laboratoires en fonction de leur besoin, des données disponibles et de la nature de l'essai, de sélectionner l'approche la plus adaptée.

## Présentation des différentes approches pour l'estimation des incertitudes

Il existe deux grandes approches possibles pour estimer les incertitudes de mesure :

- l'approche intra-laboratoire consiste à exploiter les résultats de mesures réalisées uniquement au sein du laboratoire,
- l'approche inter-laboratoires consiste à utiliser les résultats de mesures issus d'essais inter-laboratoires (essais d'aptitude ou essais de validation de méthode type « ISO 5725 » [8]).

L'approche intra-laboratoire peut être structurée en quatre étapes :

1. définition du mesurande, analyse du processus de mesure et écriture du modèle mathématique,
2. estimation des incertitudes types,
3. détermination de l'incertitude composée,
4. incertitude élargie et expression du résultat final.

Il nous semble intéressant de distinguer deux types d'approches intra-laboratoire.

Le premier type, appelé **approche « analytique »**, consiste à étudier de manière très détaillée le processus de mesure afin de faire intervenir, dans le modèle mathématique proposé au terme de l'étape 1, l'ensemble des facteurs susceptibles d'avoir une influence significative sur le

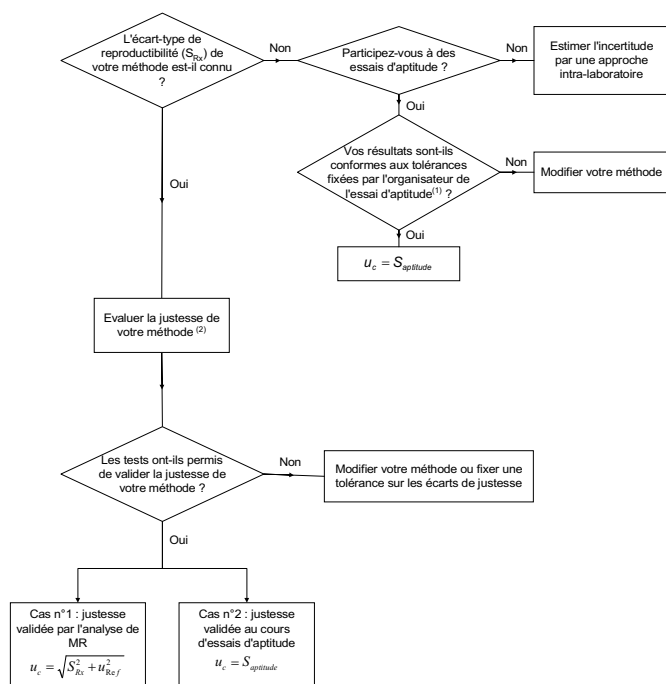
résultat de mesure (dans la plupart des cas, un nombre très limité de facteurs a une influence significative sur le résultat final, il est donc possible, à condition de le justifier, de négliger certaines sources d'incertitude).

Le deuxième type d'approche, appelé **approche « MSP »** (pour Maîtrise Statistique des Procédés) consiste à utiliser les données des cartes de contrôle réalisées au laboratoire.

Notons que, dans la très grande majorité des cas, l'écart-type issu d'une carte de contrôle ne représente qu'une partie de l'incertitude de mesure, il convient 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 type « ISO 5725 ») ainsi que les résultats de tests de justesse réalisés par le laboratoire sur des Matériaux de Référence ou sur des échantillons utilisés au cours d'essais d'aptitude.

Le diagramme suivant présente la démarche proposée pour l'approche inter-laboratoires.



(1) Les tolérances fixées par l'organisateur de l'essai d'aptitude peuvent être de différentes sortes :

- dans les essais où l'on détermine les  $Z_{score}$  des différents laboratoires, on considérera que les résultats du laboratoire sont conformes si la valeur absolue du  $Z_{score}$  est inférieure à 2. Le calcul des  $Z_{score}$  est fait de la façon suivante :

$$Z_{score} = \frac{\bar{X} - ref}{S_{aptitude}}$$

- dans les essais où l'organisateur spécifie une tolérance, on considérera que les résultats du laboratoire sont conformes si :  $|\bar{X} - ref| \leq tolérance$  (ou si  $\frac{|\bar{X} - ref|}{ref} \leq tolérance$  si la tolérance est fixée en valeur relative).

(2) La justesse de la méthode est évaluée soit au cours de tests statistiques de comparaison de moyennes, soit par comparaison des écarts entre valeurs mesurées et valeurs de référence à des tolérances spécifiées.

Les notations utilisées sont les suivantes :

- $S_{Rx}$  : écart-type de reproductibilité de la méthode (publié dans une norme par exemple)
- $S_{aptitude}$  : écart-type issu d'un essai d'aptitude (multi-méthodes)
- $Ref$  : valeur de référence (issue d'un certificat de matériau de référence ou de la moyenne des résultats obtenus par les laboratoires ayant participé à un essai d'aptitude)
- $\bar{X}$  : valeur obtenue par le laboratoire lors du test de justesse
- $u_{Ref}$  : incertitude type associée à la valeur de référence
- $u_c$  : incertitude type composée associée à la valeur mesurée par le laboratoire

## Exemple

L'objectif de cet exemple est de déterminer une incertitude valable pour les mesures de concentration de plomb par ICP-MS dans les eaux d'alimentation à un niveau de concentration donné (20 µg/l).

Les différentes approches, intra et inter-laboratoires, sont présentées et comparées.

L'ensemble des données utilisées provient du Laboratoire Départemental d'Analyse et de Recherche de Dordogne (LDAR).

## Conditions de l'essai

Le spectromètre ICP-MS est calibré dans le domaine de mesure suivant : 0 µg/l ; 0,5 µg/l ; 1,25µg/l ; 2 µg/l ; 5 µg/l ; 10 µg/l ; 20 µg/l.

L'échantillon est analysé 10 fois (3 répétitions par série).

Entre chaque série, un blanc est analysé afin de vérifier l'absence de pollutions.

L'Indium est utilisé comme étalon interne.

La préparation des solutions étalons est effectuée par un diluteur automatique.

Les mesures sont effectuées sur la somme des isotopes 206, 207 et 208 du plomb.

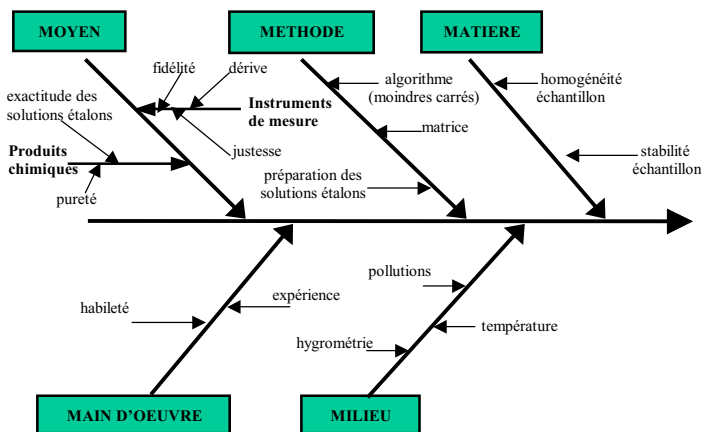
## Approches intra-laboratoire

**Etape 1 : définition du mesurande, analyse du processus de mesure et écriture du modèle mathématique**

Définition du mesurande : concentration de plomb exprimée en µg/l dans l'échantillon d'eau soumis à l'essai

Analyse du processus de mesure

Les sources d'incertitude ont été recensées par la méthode des 5M et sont présentées dans le schéma suivant.



Une première analyse des facteurs d'influence permet de négliger certaines sources d'incertitude :

- les facteurs d'influence tels que la pureté des produits chimiques et les pollutions éventuelles seront considérés comme maîtrisés (utilisation de blancs). Les incertitudes liées à ces facteurs seront donc considérées comme étant négligeables.
- de même pour l'homogénéité et la stabilité de l'échantillon car l'échantillon analysé est utilisé pour un essai d'aptitude (sa stabilité et son homogénéité ont donc été testées).
- les sources d'incertitude liées aux opérateurs sont considérées comme négligeables car l'essai est quasiment entièrement automatisé
- l'influence de la température et de l'hygrométrie sera négligée : la dilatation thermique des solutions n'est pas significative dans notre exemple (variations du volume de l'ordre de 0,02%/°C pour les solutions aqueuses), l'hygrométrie influe sur le comportement électrique des appareils, son effet s'apparente donc plus à des pannes qu'à une augmentation des incertitudes de mesure.

Il reste donc les sources d'incertitude suivantes :

- fidélité des instruments de mesure
- dérive des instruments de mesure
- justesse des instruments de mesure
- exactitude des solutions étalons mères
- préparation des solutions étalons filles
- matrice de l'échantillon
- algorithme de traitement des données

Modélisation du processus de mesure

Le modèle doit tenir compte de l'ensemble des facteurs ayant une influence significative sur le résultat final. Chacun de ces facteurs représente une variable du modèle mathématique. Dans l'exemple ci-dessous, les variables  $f_{xi}$  sont prises égales à 1, leurs incertitudes sont évaluées dans la suite de l'article.

Modèle proposé pour l'approche analytique :

$$C_{Pb} = \bar{m} \times f_{dérive} \times f_{exactitude\_solutions} \times f_{justesse\_methode}$$

$\bar{m}$  : moyenne arithmétique des lectures obtenues sur le mesurande (unité : µg/l).

$f_{dérive}$  : facteur lié à la dérive de la réponse du spectromètre ICP-MS entre son calibrage et l'analyse de l'échantillon (sans unité)

$f_{exactitude\_solutions}$  : facteur lié à l'exactitude des solutions étalons filles (sans unité).

$f_{justesse\_methode}$  : facteur lié à la justesse de la méthode (sans unité).

Modèle proposé pour l'approche « MSP » :

$$C_{Pb} = \bar{m}' \times f_{justesse\_methode}$$

$\bar{m}'$  : moyenne arithmétique des lectures obtenues sur le mesurande (unité : µg/l).

$f_{justesse\_methode}$  : facteur lié à la justesse de la méthode (sans unité).

**Etape 2 : estimation des incertitudes types**

L'étape 2 consiste à déterminer l'incertitude-type de chacune des variables du modèle mathématique.

Approche analytique

	Source d'incertitude	Type d'évaluation	Incertitude type relative
1)	$\bar{m}$	A	0,9%
2)	$f_{dérive}$	B	2,9%
3)	$f_{exactitude\_solutions}$	B	2,9%
4)	$f_{justesse\_methode}$	B	2,5%

L'incertitude-type de  $\bar{m}$  provient de l'incertitude liée à l'algorithme de traitement des données (méthode des moindres carrés) et de la fidélité du spectromètre.

L'incertitude-type de  $f_{dérive}$  est estimée en fonction de la dérive maximale tolérée par le laboratoire. Cette dérive peut être déterminée en mesurant régulièrement une solution étalon pendant la série d'analyse (au minimum en début et en fin de série).

Le LDAR a fixé à 5% la dérive maximale tolérée.

L'incertitude sur  $f_{exactitude\_solutions}$  provient de :

- l'incertitude sur la concentration de la solution étalon mère
- la préparation des solutions étalons filles (dilutions)

L'incertitude sur  $f_{justesse\_methode}$  provient de la justesse du spectromètre ICP-MS et de la matrice de l'échantillon.

Les données dont nous disposons sont celles obtenues par le LDAR lors de l'analyse d'un Matériau de Référence d'eau souterraine certifié en plomb et cadmium par dilution isotopique.

Ce Matériau de Référence contenait divers éléments alcalins et alcalino-terreux à une concentration totale voisine de 400 mg/l. La teneur certifiée en plomb dans ce matériau était égale à  $19,8 \pm 1,0 \mu\text{g/l}$ .

Les échantillons d'eaux régulièrement analysés par le LDAR étant sensiblement moins chargés en cations que ne l'était le Matériau de Référence Certifié, il a été jugé que l'effet « matrice » estimé lors de l'analyse du MRC était un effet « matrice » maximal engendrant, par conséquent, une incertitude maximale.

Remarque : le choix du/des matériau(x) de référence utilisé(s) pour les tests de justesse est une étape cruciale dans la démarche d'estimation des incertitudes de mesure. Ce choix sera dicté par :

- la disponibilité de Matériaux de Référence Certifiés représentatifs des échantillons régulièrement analysés par le laboratoire (il est aussi possible de choisir un Matériau de Référence Certifié engendrant une erreur de justesse maximale, comme nous l'avons fait dans notre exemple),
- l'existence de résultats d'essais d'aptitude réalisés sur des échantillons proches de ceux régulièrement analysés par le laboratoire.

A défaut, le laboratoire a la possibilité d'utiliser la méthode des ajouts dosés et de comparer les résultats obtenus par cette méthode avec ceux obtenus par leur méthode de routine.

Dans le cas de notre exemple, les données sont les suivantes :

Valeur de référence (issue du certificat du matériau de référence) :  $[\text{Pb}] = 19,8 \pm 1,0 \mu\text{g/l}$  ( $k=2$ )

Valeur mesurée par le LDAR :  $18,7 \mu\text{g/l}$ .

L'incertitude-type associée à cette dernière valeur (notée  $u_{LDAR}$ ) est calculée en tenant compte de l'ensemble des sources d'incertitude à l'exception de celle liée à la justesse de la méthode :

$$\frac{u_{LDAR}}{\text{Valeur}_{LDAR}} = \sqrt{\frac{u^2(\bar{m})}{\bar{m}^2} + \frac{u^2(f_{dérive})}{f_{dérive}^2} + \frac{u^2(f_{exactitude\_solutions})}{f_{exactitude\_solutions}^2}}$$

$$\frac{u_{LDAR}}{18,7} = \sqrt{(0,9\%)^2 + (2,9\%)^2 + (2,9\%)^2}$$

$$u_{LDAR} = 0,79 \mu\text{g/l}$$

Le test de justesse utilisé pour notre exemple fait intervenir un écart normalisé ( $E_N$ ) défini par :

$$E_N = \frac{\bar{x}_i - x_{réf}}{\sqrt{u_i^2 + u_{réf}^2}}$$

Avec :  $u_i$  : incertitude-type associée aux résultats obtenus par le laboratoire et  $u_{réf}$  incertitude type associée à la valeur de référence.

Les résultats du test de justesse sont donnés ci-dessous :

$$E_N = \frac{18,7 - 19,8}{\sqrt{0,79^2 + 0,5^2}} = 1,2$$

L'écart normalisé calculé étant inférieur à 2, l'erreur de justesse est considérée comme non significative.

L'incertitude associée à la justesse de la méthode est donc

égale à l'incertitude du matériau de référence utilisé pour le test de justesse, soit en valeur relative :

$$u(f_{justesse\_methode}) = \frac{u_{ref}}{ref}$$

$$u(f_{justesse\_methode}) = \frac{0,5 \mu\text{g/l}}{19,8 \mu\text{g/l}}$$

$$u(f_{justesse\_methode}) = 2,5\%$$

#### Approche « MSP »

	Source d'incertitude	Type d'évaluation	Incertitude type relative
1)	$\bar{m}'$	A	10%
2)	$f_{justesse\_methode}$	B	2,5%

L'incertitude-type de  $\bar{m}'$  est déterminée à partir de l'écart-type d'une carte de contrôle établie sur une période de plusieurs mois.

La dispersion mesurée par cet écart-type provient de :

- l'algorithme de traitement des données (moindres carrés)
- la fidélité des instruments de mesure (dont spectromètre ICP-MS)
- la dérive des instruments de mesure
- l'exactitude des solutions étalons filles (sur cette période de plusieurs mois, différentes solutions filles ont été préparées à partir de plusieurs solutions mères)

L'incertitude-type de  $f_{justesse\_methode}$  est déterminée de la même manière que pour l'approche analytique.

### **Etape 3 : détermination de l'incertitude composée**

#### Approche analytique

Rappel du modèle :

$$C_{Pb} = \bar{m} \times f_{dérive} \times f_{exactitude\_solutions} \times f_{justesse\_methode}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à ce modèle donne :

$$\frac{u(C_{Pb})}{C_{Pb}} = \sqrt{\frac{u^2(\bar{m})}{\bar{m}^2} + \frac{u^2(f_{dérive})}{f_{dérive}^2} + \frac{u^2(f_{exactitude\_solutions})}{f_{exactitude\_solutions}^2} + \frac{u^2(f_{justesse\_methode})}{f_{justesse\_methode}^2}}$$

Soit :

$$\frac{u(C_{Pb})}{C_{Pb}} = \sqrt{(0,9\%)^2 + (2,9\%)^2 + (2,9\%)^2 + (2,5\%)^2}$$

$$\frac{u(C_{Pb})}{C_{Pb}} = 4,9\%$$

#### Approche « MSP »

Rappel du modèle :

$$C_{Pb} = \bar{m}' \times f_{justesse\_methode}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à ce modèle donne :

$$\frac{u(C_{Pb})}{C_{Pb}} = \sqrt{\frac{u^2(\bar{m}')}{\bar{m}'^2} + \frac{u^2(f_{justesse\_methode})}{f_{justesse\_methode}^2}}$$

Soit :

$$\frac{u(C_{Pb})}{C_{Pb}} = \sqrt{(10\%)^2 + (2,5\%)^2} = 11\%$$

#### Etape 4 : incertitude élargie et expression du résultat

L'incertitude élargie est obtenue en multipliant par 2 l'incertitude-type composée.

Les règles d'arrondissement utilisées sont issues de la règle de Gauss.

Les résultats obtenus sur l'échantillon inconnu sont présentés dans le tableau suivant :

Type d'approche	Concentration de Pb en µg/l
Approche « analytique »	20,2 ± 2,0 (k=2)
Approche « MSP »	20,2 ± 4,5 (k=2)

#### Approches inter-laboratoires

Les données utilisées pour cette approche sont issues d'un essai inter-laboratoires réalisé dans le cadre du projet METREAU à partir d'un échantillon d'eau souterraine proche d'une eau d'alimentation et dont la concentration en plomb a été certifiée par le LNE ([Pb] = 19,8 ± 1,0 µg/l (k=2)).

La préparation du lot d'échantillons (prélèvement, mise en flacons, tests d'homogénéité et de stabilité) a été effectuée par le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières). Le BIPEA (Bureau InterProfessionnel d'Etudes Analytiques) était chargé de l'organisation de l'essai.

Nous distinguerons deux cas :

- le cas où l'écart-type de reproductibilité de la méthode ( $S_{Rx}$ ) est connu
- le cas où seul l'écart-type calculé à partir de l'ensemble des données de l'essai inter-laboratoires ( $S_{aptitude}$ ) est connu (cas d'un essai d'aptitude).

#### Cas n°1 : $S_{Rx}$ connu

L'écart-type de reproductibilité de la méthode a été déterminé selon la norme ISO 5725-2 à partir des résultats obtenus par les laboratoires participant à l'essai inter-laboratoires et ayant analysé l'échantillon par ICP-MS (5 laboratoires).

$$S_{Rx} = 1,1 \mu\text{g/l} \quad (S_{Rx} = 6,1\%)$$

Nous utiliserons la formule suivante pour exprimer l'incertitude de mesure (cf. diagramme page 2) :

$$u(C_{Pb}) = \sqrt{S_{Rx}^2 + u_{ref}^2}$$

Soit :

$$u(C_{Pb}) = \sqrt{(6,1\%)^2 + (2,5\%)^2} = 6,6\%$$

#### Cas n°2 : $S_{Rx}$ inconnu, $S_{aptitude}$ connu

L'écart-type  $S_{aptitude}$  a été déterminé en utilisant les outils de la norme ISO 5725-2 à partir des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires ayant participé à l'essai inter-laboratoires (45 laboratoires, toutes méthodes confondues).

$$S_{aptitude} = 13\% \quad (S_{aptitude} = 2,4 \mu\text{g/l})$$

Le  $Z_{score}$  du LDAR pour cet essai d'aptitude est calculé de la façon suivante :

$$Z_{score} = \frac{\bar{X} - ref}{S_{aptitude}}$$

Avec :

$\bar{X}$  : valeur LDAR

ref : valeur de référence (le plus souvent égale à la moyenne des résultats des laboratoires, pour notre exemple : ref = 18,38 µg/l)

$$Z_{score} = \frac{18,7 - 18,38}{2,4} = 0,13$$

Le  $Z_{score}$  étant inférieur à 2 (en valeur absolue), les résultats du LDAR sont cohérents avec ceux obtenus par les autres laboratoires.

On peut donc écrire :

$$u(C_{Pb}) = S_{aptitude}$$

$$u(C_{Pb}) = 13\%$$

Remarque : aucune composante associée à la justesse de la méthode n'a été ajoutée au budget d'incertitude car, l'essai d'aptitude étant « multi-méthodes », on considère que les éventuelles erreurs de justesse des méthodes sont prises en compte dans  $S_{aptitude}$ .

Les résultats obtenus sur l'échantillon inconnu sont présentés ci-dessous :

Type d'approche	Concentration de Pb en µg/l
Approche inter-laboratoire ( $S_{Rx}$ connu)	20,2 ± 2,7 (k=2)
Approche inter-laboratoire ( $S_{Rx}$ inconnu, $S_{aptitude}$ connu)	20,2 ± 5,3 (k=2)

#### Comparaison des différentes approches

Synthèse des résultats :

Type d'approche	Incertitude-type relative
Approche « analytique »	4,9%
Approche « MSP »	11%
Approche inter-laboratoire ( $S_{Rx}$ connu)	6,6%
Approche inter-laboratoire ( $S_{Rx}$ inconnu, $S_{aptitude}$ connu)	13%

Les résultats sont dans leur ensemble très cohérents.

La valeur un peu élevée de l'incertitude estimée selon l'approche « MSP » s'explique par le fait que la carte de contrôle a été réalisée sur un échantillon de concentration 5 fois plus faible que celle de l'échantillon soumis à essai. Il aurait été intéressant d'effectuer des cartes de contrôle à plusieurs concentrations afin de modéliser les variations de l'incertitude de mesure en fonction du niveau de concentration.

L'approche inter-laboratoires basée sur l'utilisation de  $S_{aptitude}$  donne l'incertitude la plus élevée car elle fait intervenir différentes méthodes (les sources d'incertitude n'étant pas forcément les mêmes d'une méthode à l'autre, la dispersion mesurée est, la plupart du temps, plus importante).

L'approche « analytique » permet de mettre en évidence les principales sources d'incertitude (préparation des solutions étalons et tolérance sur la dérive de l'ICP-MS) rendant ainsi possible l'amélioration du processus de mesure.

Les incertitudes estimées par chacune de ces approches pourront être utilisées pour les échantillons d'eau synthétique et d'alimentation à condition que :

- l'échantillon soit stable et homogène,
- aucune préparation de l'échantillon (filtration par exemple) ne soit effectuée,
- le niveau de concentration soit proche de 20 µg/l.

Dans le cas où l'une de ces conditions ne serait pas vérifiée, le laboratoire devra estimer les incertitudes liées à ces nouveaux facteurs d'influence et les inclure dans le budget d'incertitudes final.

Le choix du laboratoire pour telle ou telle approche sera dicté par :

- son besoin en termes d'incertitude de mesure (si l'écart-type de reproductibilité issu d'un essai d'aptitude est jugé satisfaisant par le laboratoire, alors l'approche inter-laboratoires «  $S_{Rx}$  inconnu,  $S_{aptitude}$  connu » pourra être utilisée),
- les données disponibles au laboratoire : si la fidélité de la méthode est connue ( $S_{Rx}$  publié ou cartes de contrôle disponibles) et si des tests de justesse ont été effectués sur des échantillons représentatifs du domaine de mesure, alors les approches «  $S_{Rx}$  connu » ou « MSP » pourront être utilisées,
- la volonté du laboratoire d'améliorer son processus de mesure (l'approche « analytique » devra être choisie).

## **Conclusion**

Chacune des approches proposées présente ses propres avantages et inconvénients.

L'approche « analytique » permet de déterminer les facteurs engendrant les incertitudes les plus importantes, rendant ainsi possible l'amélioration du processus de mesure. Cette approche nécessite, cependant, une excellente connaissance du processus de mesure et peut conduire à une sous-estimation des incertitudes si certains facteurs d'influence ont été oubliés.

Les approches « MSP » et «  $S_{Rx}$  connu » présentent l'avantage d'être très simples à utiliser. Elle ne permettent cependant pas de déterminer les facteurs contribuant de façon importante à l'incertitude finale.

L'approche «  $S_{Rx}$  inconnu,  $S_{aptitude}$  connu » donne directement l'incertitude de mesure pour un type d'échantillons. Elle représente, cependant, dans la plupart des cas une incertitude majorée. Par ailleurs, elle ne permet pas d'assurer la traçabilité des mesures, la valeur de référence de l'essai d'aptitude étant généralement déterminée par la moyenne arithmétique des laboratoires.

Une solution qui simplifierait le travail des laboratoires dans leur démarche d'estimation des incertitudes de mesure, consisterait à exploiter les essais d'aptitude en déterminant la fidélité de chacune des méthodes utilisées par les laboratoires et à déterminer la justesse de ces méthodes en utilisant une valeur de référence traçable aux unités du Système International (SI).

Ceci impose de définir des règles précises pour l'organisation des essais d'aptitude et nécessite l'implication des Laboratoires Nationaux de Métrologie pour fournir des valeurs de référence.

## **Références**

- [1] NF EN ISO/CEI 17025, Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais, 2000
- [2] NF ENV 13005, Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, 1999
- [3] Eurachem/CITAC Guide, Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2<sup>nd</sup> edition, 2000
- [4] Projet de norme T 90-220 "Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyses physico-chimiques", 2003
- [5] Document ILAC-G17, Introducing the concept of uncertainty of measurement in testing in association with the application of the standard ISO/IEC 17025, 2002
- [6] Draft EA guideline on the expression of uncertainty in quantitative testing, 2003
- [7] Draft document ISO/DTS 21748, Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation, 2002
- [8] NF ISO 5725, Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure, 1994