

Programme d'accréditation
des laboratoires d'analyse
environnementale

Programme d'accréditation
des laboratoires d'analyse
agricole

Guide d'estimation de l'incertitude des mesures pour les analyses chimiques

DR-12-INC
Édition : 2008-09-16

Pour toute information complémentaire sur les activités du **Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec** ou pour vous procurer nos documents, veuillez consulter notre site Internet à l'adresse suivante :
www.ceaeq.gouv.qc.ca

ou communiquer avec nous :

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec

Complexe scientifique
2700, rue Einstein, bureau E-2-220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddep.gouv.qc.ca

ISBN 978-2-550-54029-8 (PDF)
© Gouvernement du Québec, 2008

Dépôt légal – Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2008

AVANT-PROPOS

Le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, en tant qu'agence du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, administre le Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse environnementale (PALAE) et le Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse agricole (PALAA). Le ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec (MAPAQ), quant à lui, appuie le Centre d'expertise dans la supervision du volet technique du PALAA. Ces programmes s'appliquent à un grand nombre de laboratoires qui travaillent dans les domaines de l'analyse environnementale ou de l'analyse agricole et dont les rôles, les fonctions et les dimensions mêmes sont diversifiés.

Septembre 2008

TABLE DES MATIÈRES

	Page
1 APPROCHE STATISTIQUE	9
1.1 Généralités.....	9
1.2 Échantillon de référence unique.....	9
1.3 Échantillon de référence multiple	10
1.3.1 Variance induite par la préparation de l'échantillon.....	11
1.3.2 Sources d'erreur liées à la préparation des solutions utilisées dans la préparation des matériaux de référence	11
1.4 Calcul des coefficients de corrélation	13
1.5 Calcul de l'incertitude.....	13
2 EXEMPLE.....	14
3 EXPRESSION DE L'INCERTITUDE	15

INTRODUCTION

Les résultats d'analyse des laboratoires accrédités sont encadrés par un système qualité bien structuré, conformément aux exigences du Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse environnementale, de la Norme ISO/CEI 17025 et des *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie*.

Toute mesure étant affectée d'une incertitude, il est impossible de déterminer avec une précision absolue la concentration des contaminants dans les échantillons. Chaque résultat d'analyse est donc affecté d'une certaine variabilité.

Ce document propose une méthode pour estimer l'écart en question en s'appuyant sur les données des contrôles de la qualité utilisées dans la chaîne de production d'analyse chimique. Cette méthode est suggérée à l'ensemble des laboratoires accrédités. Toute autre méthode en utilisation dans un laboratoire accrédité devra faire l'objet d'une approbation du Centre d'expertise.

1 APPROCHE STATISTIQUE

1.1 Généralités

Il existe deux approches pour évaluer l'incertitude des résultats analytiques. La première consiste à isoler toutes les étapes qui comportent une variation potentielle, à les quantifier une à une et à les additionner en tenant compte du type d'interaction (additif ou multiplicatif). Cette approche peut aussi, le cas échéant, nécessiter l'identification de sources de covariances. La somme des variances permet d'exprimer l'incertitude du processus analytique en utilisant une méthode d'inférence statistique appropriée.

La seconde approche consiste à répéter des mesures sur un même échantillon, puis à calculer la variance du processus à partir d'un grand nombre de résultats. Nous obtenons une mesure globale de l'incertitude qui inclut toutes les composantes des étapes de l'analyse. Cette approche pratique élimine le besoin de déterminer la variance de toutes les composantes aléatoires présentes dans chacune des étapes de réalisation des méthodes d'analyse et exclut toute possibilité d'avoir omis des sources de variances et de covariances. Toutefois, elle ne permet pas d'identifier des sources de variation dominante à l'intérieur des étapes du processus analytique; elle privilégie plutôt un suivi global de la performance des méthodes d'analyse, qui cherche à améliorer de façon continue les pratiques en laboratoire.

Les laboratoires accrédités doivent appliquer un programme d'assurance et de contrôle de la qualité à l'intérieur duquel ils analysent des échantillons de contrôle pour maintenir et documenter la fiabilité du processus analytique. Ces mesures peuvent être utilisées directement pour déterminer la variance du processus.

L'approche expliquée ici repose sur la détermination du coefficient de variation calculé à partir des échantillons de contrôle de qualité, qui sont analysés dans chaque séquence analytique.

1.2 Échantillon de référence unique

Le cas le plus simple est celui d'un matériel de référence stable et homogène. Cet échantillon est généralement utilisé sur une longue période, par exemple pendant quelques mois. À court ou à moyen terme, le laboratoire dispose ainsi de plusieurs dizaines de résultats.

Soit X , une variable aléatoire représentant des résultats analytiques d'un échantillon de contrôle et $x_1, x_2, \dots, x_n$ représentant des résultats individuels.

La moyenne est donnée par :

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

l'écart type par :

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

et le coefficient de variation par :

$$CV(X) = \frac{S}{\bar{x}}$$

La moyenne, l'écart type et le coefficient de variation sont donc calculés uniquement à partir des caractéristiques de la distribution des résultats sans faire intervenir la valeur de référence même si elle est généralement disponible. La différence entre la moyenne obtenue et la valeur de référence des échantillons doit être interprétée comme un biais.

À remarquer qu'en procédant de la sorte, le biais est tout à fait indépendant de l'incertitude, puisque la valeur de référence de l'échantillon n'intervient pas dans le calcul de l'écart type. L'incertitude ainsi obtenue est exhaustive pour le processus analytique, car elle englobe toutes les sources de variation inhérentes au processus tout en excluant toutes les sources de variation liées à la préparation de l'échantillon de contrôle, les mesures étant effectuées sur un échantillon unique.

Les sources de variation associées à la préparation peuvent occasionner un biais de la valeur de référence, mais en raison du caractère unique de l'échantillon utilisé il n'existe pas de possibilité de transmission des sources de variation entre la préparation et l'analyse. Toutefois, si l'échantillon de référence requiert une manipulation, par exemple une dilution, il faudra tenir compte, lors de l'interprétation des résultats, de cette variance additionnelle.

1.3 Échantillon de référence multiple

Cette approche s'applique lorsqu'il n'est pas possible de préparer un matériel de référence qui sera analysé à plusieurs reprises ou lorsque sa concentration est volontairement différente d'une préparation à l'autre. En conséquence, les conditions précédentes sont absentes et l'interprétation devient plus complexe en raison des deux variables aléatoires : la préparation de l'échantillon et l'analyse. Il faut alors déterminer l'importance des sources de variation des concentrations dans les échantillons de contrôle et leur rôle dans la détermination de l'erreur globale du processus analytique.

Parce que la valeur de référence peut changer, il faut la rattacher à la valeur obtenue en calculant un pourcentage de récupération. Ce paramètre constitue la variable aléatoire. L'écart type de ce pourcentage de récupération constitue la base pour exprimer l'incertitude entourant la récupération.

1.3.1 Variance induite par la préparation de l'échantillon

L'équation utilisée pour faire le calcul de la récupération est donnée par :

$$\% \text{ Rec} = \frac{V_O}{V_A} 100$$

où V_A désigne la valeur attendue (valeur de référence) et V_O la valeur obtenue lors de l'analyse.

En désignant l'écart type de la valeur obtenue par S_{VO} et l'écart type de la préparation par S_{VA} , la variance totale S_T de ce processus peut être représentée par l'équation générale suivante (multiplication ou division) :

$$\left(\frac{S_T}{\% \text{ Rec}} \right)^2 = \left(\frac{S_{VO}}{V_O} \right)^2 + \left(\frac{S_{VA}}{V_A} \right)^2$$

Cette équation est exacte dans la mesure où la covariance entre la préparation et l'analyse est nulle. En principe, cette affirmation est acceptable dans la mesure où il n'y a pas ou peu d'interaction humaine ou matérielle entre les équipes qui réalisent les deux travaux ou entre les équipements utilisés.

L'objectif de l'analyste est de déterminer la variance de la méthode d'analyse indépendamment de la préparation. Il faut par conséquent estimer S_{VA} pour pouvoir isoler S_{VO} .

1.3.2 Sources d'erreur liées à la préparation des solutions utilisées dans la préparation des matériaux de référence

Les solutions d'étalons intermédiaires peuvent être stables pendant plusieurs années. Ainsi, la variance existante dans des dilutions répétées de la solution originale pour préparer plusieurs solutions intermédiaires n'est pas digne de considération. Par contre, la solution intermédiaire peut comporter un biais.

Considérons $C_i \pm b_i$, la concentration d'une solution intermédiaire i , où b est une constante qui représente un biais de la solution intermédiaire par rapport à la valeur calculée. Ce biais peut résulter d'une erreur de préparation ou simplement de la variation normale issue de la précision des instruments de mesure (par exemple : balance, pipettes, fioles volumétriques). Compte tenu de la fiabilité des méthodes actuelles, nous pouvons considérer que b_i est normalement très faible vis-à-vis de C_i , probablement de l'ordre de 1 % si le biais dépend uniquement de la précision des instruments de mesure.

Nous savons qu'en effectuant des prélèvements répétés de la solution intermédiaire C_i nous obtiendrons $S^2(C_i \pm b_i) = S^2(C_i)$.

Cela demande que la variance et l'écart type ne soient pas affectés par une erreur systématique causée par un biais induit lors de la préparation. Cependant, nous avons aussi :

$$CV = \frac{S}{\overline{C_i \pm b_i}}$$

ce qui indique que le coefficient de variation est affecté par le biais systématique $\pm b_i$. Toutefois, ce terme peut être négligé dans la mesure où il est faible. En pratique, il est certainement possible d'accepter qu'un biais systématique du coefficient de variation de l'ordre de 1 % n'affecte pas suffisamment l'incertitude pour être pris en considération.

Suivant le raisonnement précédent, il s'avère que dans le plupart des cas l'écart type induit par la préparation, S_{VA} , est négligeable dans cette équation :

$$\left(\frac{S_T}{\% \overline{Rec}} \right)^2 = \left(\frac{S_{VO}}{Vo} \right)^2 + \left(\frac{S_{VA}}{V_A} \right)^2$$

et donc :

$$\left(\frac{S_T}{\% \overline{Rec}} \right)^2 \approx \left(\frac{S_{VO}}{Vo} \right)^2$$

1.4 Calcul des coefficients de corrélation

Les calculs sont effectués à partir des valeurs obtenues lors de l'analyse des matériaux de référence. Si les concentrations varient d'une séquence à l'autre, chaque donnée est normalisée en pourcentage par rapport à la valeur attendue en utilisant l'équation suivante pour chaque composé :

$$\% \text{Re c} = \frac{V_o}{V_A} 100$$

Nous calculons par la suite l'écart type de tous les résultats de récupération obtenus à l'aide de l'équation suivante :

$$S_{\text{Rec}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\% \text{Re c}_i - \% \overline{\text{Rec}} \right)^2}{n-1}}$$

Ensuite, le coefficient de variation est calculé à partir de l'écart type (S_{Rec}) par rapport à la moyenne ($\overline{\text{Rec}}$) de tous les résultats utilisés.

Le calcul du coefficient de variation observé (CV_{Rec}) pour un pourcentage de récupération moyen est réalisé à l'aide de la formule suivante :

$$CV_{\text{Rec}} (\%) = \frac{S_{\text{Rec}}}{\% \overline{\text{Re c}}} \times 100$$

1.5 Calcul de l'incertitude

Dans le cas des échantillons à référence unique et à un niveau donné, l'incertitude peut se calculer ainsi:

$$\text{Incertainitude} = \pm k \times CV$$

Dans le cas des échantillons à référence multiple, il faut utiliser plutôt :

$$\text{Incertainitude} = \pm k \times CV_{\text{Rec}} (\%)$$

Le résultat final est exprimé avec une incertitude étendue à un degré de confiance de 95 % à l'aide d'un facteur de couverture « k ». Il s'agit du facteur t-Student (table normale centrée réduite) qui se trouve dans la plupart des ouvrages traitant de statistique. Pour une série de 20 mesures, $t = 2,093$. Nous utiliserons donc une valeur arrondie à 2 en autant que le nombre de mesures soit égal ou supérieur à 20.

Bien que le plus grand nombre de données possibles soit souhaitable, un minimum de cinq données par composé est nécessaire pour établir une incertitude. Il faut alors ajuster la valeur du facteur « k » tel que recommandé dans les références.

2 EXEMPLE

Dans cet exemple fictif, trois composés sont analysés par une méthode analytique. La concentration des composés dans les matériaux de référence est différente pour chaque séquence d'analyse.

Essai	Composé A			Composé B			Composé C		
	Vo	Va	% Rec	Vo	Va	% Rec	Vo	Va	% Rec
1	57	65	87,7	54	80	67,5	125	220	56,8
2	62	70	88,6	45	70	64,3	285	250	114,0
3	64	70	91,4	41	60	68,3	33	25	132,0
4	81	78	103,8	39	55	70,9	158	125	126,4
5	75	72	104,2	12	20	60,0	300	365	82,2
6	72	75	96,0	40	58	69,0	225	258	87,2
7	58	50	116,0	30	45	66,7	485	458	105,9
8	65	60	108,3	6,8	11	61,8	611	654	93,4
9	64	60	106,7	50	80	62,5	925	852	108,6
10	63	60	105,0	40	70	57,1	75	100	75,0
11	61	55	110,9	39	60	65,0	200	244	82,0
12	62	75	82,7	34	55	61,8	500	577	86,7
13	74	70	105,7	14	20	70,0	360	598	60,2
14	73	75	97,3	40	58	69,0	300	365	82,2
15	70	80	87,5	34	45	75,6	400	451	88,7
16	64	60	106,7	55	80	68,8	751	852	88,1
17	57	50	114,0	42	70	60,0	508	558	91,0
18	85	80	106,3	44	60	73,3	390	411	94,9
19	57	55	103,6	15	22	68,2	225	254	88,6
20	29	35	82,9	15	28	53,6	580	753	77,0
Rec _{moy} (%)	100,3			65,7			91,0		
SR _{ec} (%)	10,3			5,5			19,0		
CV _{Rec} (%)	10,2			8,4			20,9		
Incertainitude (%)	20,5			16,8			41,8		

3 EXPRESSION DE L'INCERTITUDE

Si une analyse contient plusieurs composés (exemple : analyse des BPC), l'incertitude est rapportée pour chaque composé, sauf si la norme ou l'objectif ciblé par l'analyse porte sur le total. Dans ce dernier cas, l'incertitude porte sur le total, et l'incertitude pour chaque composé n'a pas à être fournie.

L'incertitude peut être calculée en utilisant tous les niveaux de concentration des échantillons de contrôle disponibles ou en séparant les données en deux ou trois plages de concentration par rapport à la courbe d'étalonnage, comme entre 0 et 25 % des valeurs de sa courbe d'étalonnage ou de la plage des matériaux de référence utilisés, puis entre 25 % et 75 %, et enfin entre 75 % et 100 %.

RÉFÉRENCES

Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories, *Estimation of Uncertainty of Measurement in Environmental Testing*, révision 1.7, 2003, 7 p.

EURACHEM/CITAC Guide CG 4. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, deuxième édition.

