

Incertitude de mesure chez Bachema Bases de la détermination

Le sujet de l'incertitude de mesure (IM) est source d'insécurité tant pour les clients que pour le laboratoire livrant les résultats d'analyse.

Les débuts de la IM

Dans sa première édition de 1989, la norme sur l'assurance qualité EN 45001 concernant les laboratoires d'analyses chimiques demande à ces derniers d'estimer l'IM quand le client souhaite la connaître. Les analystes de laboratoire savent depuis longtemps que les résultats d'analyse peuvent être dispersés, ce qui influence l'interprétation des résultats. Une approche pour déterminer l'IM plutôt simple était utilisée jusqu'aux années 1990: l'analyste distinguait deux types d'erreurs, l'erreur systématique et l'erreur aléatoire. L'erreur aléatoire a été déterminée à l'aide d'un nombre statistiques d'expériences et, à l'aide de la loi de propagation des erreurs, les différentes contributions à l'erreur ont été calculées afin d'obtenir une valeur pour l'IM. L'erreur systématique n'a pas été déterminée par manque de connaissance de la dite «valeur réelle», on a seulement essayé de la garder sous contrôle au moyen de matériaux de référence et d'essais interlaboratoires. Dans le rapport d'analyse, le client n'a pas été confronté à l'IM du résultat. De nos jours, il est obligatoire pour un laboratoire accrédité d'indiquer les incertitudes des résultats d'analyses sous forme de valeur numérique.

Base pour la détermination de l'incertitude de mesure (IM)

Pour déterminer l'IM, les laboratoires accrédités se réfèrent largement au «Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement» (GUM), 1993, publié pour la première fois par l'ISO (International Standardisation Organisation). Dans ce guide, les deux types d'erreurs – aléatoire et systématique – sont combinés de manière à ce qu'une seule valeur numérique décrive l'incertitude totale d'un paramètre de méthode analytique. Si l'on utilise la procédure du facteur de dilatation, qui est également décrite dans le GUM, l'IM est en outre dotée d'une détermination statistique, par exemple 95% en utilisant un facteur de $k=2$. Dans cet exemple, le GUM parle de l'incertitude élargie combinée avec un intervalle de confiance de 95%.

L'IM chez Bachema

Pour déterminer l'IM, Bachema s'appuie également sur le concept du GUM et utilise une interprétation spécifique de la variante A du GUM: «Nordtest» (NT TP 537) [2]. Sur la base des résultats du Nordtest, Bachema classe ses paramètres de méthode analytique en différentes classes IM. Cette classification donne une indication robuste sur la fiabilité et l'interprétabilité d'un résultat d'analyse. Par exemple, pour l'analyse des HAP dans l'eau, une classe d'IM de 12-24% est indiquée. Cela signifie qu'un résultat correspondant est à peine plus précis que $\pm 12\%$, mais se situe à $\pm 24\%$ de la valeur déclarée, avec une probabilité de 95%. Actuellement, nous appliquons 6 classes d'IM:

0–2%	12–24%
2–6%	24–48%
6–12%	48–96%

La réponse de Bachema à l'exigence de la norme ISO17025, selon laquelle les laboratoires d'essais doivent disposer d'une estimation de l'incertitude de mesure associée à leurs procédures, est la répartition des IM en classes. L'IM de Bachema inclut toutes les contributions d'incertitude à partir du moment où l'échantillon entre dans le laboratoire:

- Préparation de l'échantillon (homogénéisation, mélange, division)
- Traitement de l'échantillon (extraction, digestion, enrichissement, purification)
- Dilution, mesure et quantification

La classe correspondante se réfère aux résultats des analyses dans la plage de concentration pertinente et a une fiabilité statistique de 95%. Pour les résultats au seuil de quantification (SQ), l'IM déclarée n'est généralement pas applicable, il faut alors compter avec un facteur d'incertitude supplémentaire de 3 ou plus

Détermination et vérification de l'IM

Pour que la BU indiquée soit applicable fiablement à tous les échantillons, Bachema AG a développé et établi une procédure de détermination et de vérification en trois étapes. Dans un premier pas, l'IM d'un paramètre de méthode analytique est déterminée selon Nordtest et est attribuée à l'une des six classes désignées. Dans un deuxième pas, l'IM est vérifiée à l'aide de données

issues d'essais interlaboratoires et du score- ζ [2]. Dans une troisième étape continue, la classe IM est surveillée en permanence par des analyses comparatives. Ces analyses sont réalisées chaque jour de travail avec des échantillons de teneur connue et la déviation du résultat par rapport à la valeur de référence est calculée. Si la déviation se situe dans la classe IM déterminée à la méthode d'analyse, alors la classe IM est confirmée. Cette confirmation réussie de la classe IM constitue également la surveillance quotidienne des méthodes d'analyse.

L'incertitude de mesure et l'impact dans une exécution légale

Dans l'exécution légale, la question se pose de savoir comment l'incertitude de mesure est prise en compte. Nous connaissons un moyen possible de traiter le problème de l'IM grâce à la surveillance de la vitesse dans le trafic routier. Ici, l'incertitude de mesure maximale est soustraite de la valeur déterminée dans chaque cas. Par conséquent, la vitesse indiquée sur le ticket est généralement inférieure à la vitesse réelle. Cependant, si l'équipement de mesure est optimisé et que l'IM déterminée est par conséquent inférieure, les «kilomètres libres» sont en conséquence plus bas.

En matière d'analyse environnementale, la même procédure est théoriquement envisageable. Si l'IM n'a pas été prise en compte dans la détermination des valeurs limites et des valeurs indicatives, cela entraînerait une augmentation des valeurs limites du montant de l'IM. Cependant, la pratique courante en matière d'analyse environnementale consiste actuellement à comparer directement la valeur limite avec le résultat obtenu: l'incertitude de mesure n'est ni soustraite ni ajoutée. L'incertitude de mesure varie d'un paramètre à l'autre, d'un échantillon à l'autre et d'un laboratoire à l'autre.

Littérature

[1] ISO/IEC Guide 98-3 (2008), Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Genève 2008, ISBN 92-67-10188-9.

[2] B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, E. Sahlin, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017. Available from www.nordtest.info

