

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. 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. La dispersion des valeurs de mesure qui influence l'interprétation du résultat d'une analyse chimique peut être large. Ce problème est connu depuis longtemps. 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 statistique d'expériences et, au moyen de la loi de propagation des incertitudes, les différentes contributions d'erreur ont été calculées à une quantité. L'erreur systématique n'a pas été déterminée en raison du manque de connaissance de la «valeur réelle»; on a seulement tenté de la contrôler au moyen de matériaux de référence et d'essais d'aptitude des laboratoires par intercomparaison. Le client n'a pas été confronté à l'IM du résultat dans le rapport d'analyse. Aujourd'hui, il est obligatoire pour un laboratoire accrédité de rapporter les incertitudes des résultats d'analyse en une quantité numérique.

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

Pour déterminer l'IM, les laboratoires accrédités se réfèrent largement au GUM, le Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1993, publié pour la première fois en ISO (International Standardisation Organisation). Dans ce guide, les deux types d'erreur - aléatoire et systématique - sont combinés de telle sorte qu'un seul nombre décrit l'incertitude totale d'un paramètre de la méthode d'essai. 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 de Bachema AG

Bachema AG répartit les paramètres de ses méthodes d'essai en différentes classes d'IM. Cette classification permet de se prononcer avec certitude 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%. Dans l'application actuelle, on distingue 4 classes :

- a) 2-6%
- b) 6-12%
- c) 12-24%
- d) 24-48%

La réponse de Bachema à l'exigence de la norme ISO14025, 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)
- Préparation de l'échantillon (extraction, digestion, enrichissement, purification)
- Dilution, mesure et quantification

La classe correspondante se réfère aux résultats d'analyse dans la gamme de concentration pertinente et a une certitude statistique de 95%. Pour les résultats au seuil de quantification (SQ), l'IM déclarée n'est généralement pas applicable, ici il faut s'attendre à un facteur d'incertitude supplémentaire de 3 et plus.

Détermination et vérification de l'IM

Pour garantir que l'IM déclarée est applicable de manière fiable à tous les échantillons, Bachema AG a développé et établi une procédure en trois étapes pour la détermination et la vérification. Dans une première étape, l'IM d'un paramètre de méthode d'essai est déterminée de deux manières :

- a) sur la base statistique d'expériences de validation (cf. GUM méthode A),
- b) sur la base des contributions estimées aux erreurs des étapes de travail de la méthode d'essai respective (cf. GUM Méthode B).

Dans une deuxième étape, l'une des quatre classes définies est attribuée au paramètre de la méthode d'essai. Il peut arriver que les deux résultats de l'IM de a) et b) se contredisent en ce qui concerne la classe. Dans ce cas, l'IM la plus élevée est déterminée et indiquée.

Dans une troisième étape sans fin, la classe IM est contrôlée en continu à l'aide de mesures comparatives. Chaque jour ouvrable, des mesures sont effectuées sur des échantillons dont le contenu est connu, et l'écart entre le résultat et la valeur de comparaison connue est calculé. Si l'écart se situe dans la classe IM attribuée à la méthode d'analyse, la classe IM est alors confirmée. Cette confirmation réussie de la classe IM est également l'une des bases de la validation des résultats d'analyse des échantillons des clients.

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. Toutefois, la pratique actuelle consiste à comparer directement la valeur limite avec le résultat obtenu. Pour les échantillons environnementaux - contrairement aux mesures de vitesse - l'IM varie d'un paramètre à l'autre, d'un échantillon à l'autre et d'un laboratoire à l'autre.

