

# **Guide EURACHEM / CITAC Quantifier l'Incertitude dans les Mesures Analytiques**

**Deuxième Edition**

---

*Note version française*

*Ce document a été traduit en français sous l'égide du Laboratoire National d'Essais, avec l'accord des organisations CITAC/EURACHEM.*

*Il est mis à la disposition des utilisateurs gracieusement et est téléchargeable au format pdf sur le site internet du LNE : <http://www.lne.fr>*



## Guide\* EURACHEM / CITAC

### Quantifier l'Incertitude dans les Mesures Analytiques

Deuxième Edition

Editeurs : **S L R Ellison (LGC - UK),  
M Rosslein (EMPA - Suisse), A Williams (UK)**

Composition du Groupe de travail :

#### Membres d'EURACHEM :

A Williams PDG	UK
S Ellison Secrétaire	LGC, Teddington - UK
M Berglund	Institute for Reference Materials and Measurements - Belgique
W Haesselbarth	Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung - Allemagne
K Hedegaard	EUROM II
R Kaarls	Netherlands Measurement Institute - Pays-Bas
M Månsson	SP Swedish National Testing and Research Institute - Suède
M Rösslein	EMPA St. Gallen - Suisse
R Stephany	National Institute of Public Health and the Environment - Pays-Bas
A van der Veen	Netherlands Measurement Institute - Pays-Bas
W Wegscheider	University of Mining and Metallurgy - Leoben - Autriche
H van de Wiel	National Institute of Public Health and the Environment - Pays-Bas
R Wood	Food Types Agency - UK

#### Membres CITAC :

Pan Xiu Rong	Director, NRCCRM - Chine
M Salit	National Institute of Science and Technology - USA
A Squirrell	NATA - Australie
K Yasuda	Hitachi Ltd - Japon

#### Représentants AOAC :

R Johnson	Agricultural Analytical Services, Texas State Chemist - USA
Jung-Keun Lee	U.S. F.D.A. Washington
D Mowrey	Eli Lilly & Co., Greenfield - USA

#### Représentants IAEA :

P De Regge	IAEA Vienna
A Fajgelj	IAEA Vienna

#### Représentants EA :

D Galsworthy	UKAS - UK
--------------	-----------

#### Remerciements

Ce document a été produit principalement par un groupe de travail commun EURACHEM / CITAC dont la composition apparaît à droite. Les éditeurs sont redevables à toutes ces personnes et ces organisations ainsi qu'à ceux qui ont collaboré par leurs commentaires, conseils et aide. La réalisation de ce Guide a été en partie soutenue par un contrat du Département du Commerce et de l'Industrie du RU sous l'égide du Système National de Mesure pour un Programme de Mesure Analytique Valide (MAV)

#### \* Référence CITAC

Ce guide constitue le Guide CITAC numéro 4

*La traduction de ce document a été assurée en faisant appel à un vocabulaire français d'usage courant pour permettre sa compréhension par un vaste public. A ce titre, les experts n'y retrouveront pas toujours les termes ou jargon spécialisés qu'ils utilisent habituellement. Ce document n'est pas destiné à être utilisé comme glossaire de termes franco-anglais utilisés par les spécialistes du domaine.*

*Cette traduction a été revue par Alain Marschal et Philippe Charlet auxquels les commentaires peuvent être adressés.*

## TABLE DES MATIERES

PREFACE A LA DEUXIEME EDITION	1
1. PORTEE ET DOMAINE D'APPLICATION	3
2. INCERTITUDE	4
<b>2.1. DEFINITION DE L'INCERTITUDE</b>	<b>4</b>
<b>2.2. SOURCES D'INCERTITUDE</b>	<b>4</b>
<b>2.3. LES COMPOSANTES DE L'INCERTITUDE</b>	<b>4</b>
<b>2.4. ERREUR ET INCERTITUDE</b>	<b>4</b>
3. MESURE ANALYTIQUE ET INCERTITUDE	6
<b>3.1. VALIDATION DE LA METHODE</b>	<b>6</b>
<b>3.2. CONDUITE DES ETUDES EXPERIMENTALES SUR LES PERFORMANCES DE LA METHODE</b>	<b>7</b>
<b>3.3. TRAÇABILITE</b>	<b>7</b>
4. LE PROCESSUS DE L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE LA MESURE	10
5. ETAPE 1 : SPECIFICATION DU MESURANDE	12
6. ETAPE 2 : IDENTIFIER LES SOURCES D'INCERTITUDE	13
7. ETAPE 3 : QUANTIFIER L'INCERTITUDE	15
<b>7.1. INTRODUCTION</b>	<b>15</b>
<b>7.2. PROCEDURE D'EVALUATION DE L'INCERTITUDE</b>	<b>15</b>
<b>7.3. INTERET DES ETUDES ANTERIEURES</b>	<b>16</b>
<b>7.4. EVALUER L'INCERTITUDE PAR LA QUANTIFICATION DES COMPOSANTES INDIVIDUELLES DE L'INCERTITUDE</b>	<b>16</b>
<b>7.5. MATERIAUX DE REFERENCE CERTIFIES EN ETROITE ADEQUATION.</b>	<b>16</b>
<b>7.6. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE A L'AIDE DE DONNEES ISSUES D'ETUDES PREALABLES INTERLABORATOIRES SUR LE DEVELOPPEMENT ET LA VALIDATION DE LA METHODE.</b>	<b>16</b>
<b>7.7. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE A L'AIDE DES ETUDES DE DEVELOPPEMENT ET DE VALIDATION MENEES EN INTERNE</b>	<b>17</b>
<b>7.8. EVALUATION DE L'INCERTITUDE POUR LES METHODES CONVENTIONNELLES</b>	<b>19</b>
<b>7.9. EVALUATION DE L'INCERTITUDE POUR LES METHODES AD-HOC</b>	<b>19</b>
<b>7.10. QUANTIFICATION DE CHAQUE COMPOSANTE INDIVIDUELLE</b>	<b>19</b>
<b>7.11. ESTIMATION EXPERIMENTALE DES CONTRIBUTIONS INDIVIDUELLES A L'INCERTITUDE</b>	<b>20</b>
<b>7.12. ESTIMATION FONDEE SUR D'AUTRES RESULTATS OU DONNEES.</b>	<b>20</b>
<b>7.13. MODELISATION A PARTIR DE PRINCIPES THEORIQUES</b>	<b>21</b>
<b>7.14. ESTIMATION FONDEE SUR UN AVIS</b>	<b>21</b>
<b>7.15. SIGNIFICATION DU BIAIS</b>	<b>22</b>

8. ETAPE 4. CALCULER L'INCERTITUDE COMPOSEE	23
<b>8.1. INCERTITUDES TYPES</b>	<b>23</b>
<b>8.2. INCERTITUDE TYPE COMPOSEE</b>	<b>23</b>
<b>8.3. INCERTITUDE ELARGIE</b>	<b>24</b>
9. COMPTE RENDU DE L'INCERTITUDE	26
<b>9.1. GENERALITES</b>	<b>26</b>
<b>9.2. INFORMATIONS NECESSAIRES</b>	<b>26</b>
<b>9.3. COMPTE RENDU DE L'INCERTITUDE TYPE</b>	<b>26</b>
<b>9.4. COMPTE RENDU DE L'INCERTITUDE ELARGIE</b>	<b>26</b>
<b>9.5. EXPRESSION NUMERIQUE DES RESULTATS</b>	<b>26</b>
<b>9.6. CONFORMITE PAR RAPPORT AUX LIMITES</b>	<b>27</b>
ANNEXE A. EXEMPLES	29
<b>INTRODUCTION</b>	<b>29</b>
EXEMPLE A1 : PREPARATION D'UNE SOLUTION ETALON POUR ETALONNAGE	31
RESUME	<b>31</b>
<b>EXEMPLE A1 : PREPARATION D'UNE SOLUTION ETALON POUR ETALONNAGE. DISCUSSION     DETAILLEE</b>	<b>33</b>
EXEMPLE A2 : ETALONNAGE D'UNE SOLUTION DE SOUDE	37
RESUME	<b>37</b>
<b>EXEMPLE A2 : ETALONNAGE D'UNE SOLUTION DE SOUDE. DISCUSSION DETAILLEE.</b>	<b>39</b>
EXEMPLE A3 : UN TITRAGE ACIDE/BASE	47
RESUME	<b>47</b>
<b>EXEMPLE A3 : UN TITRAGE ACIDE / BASE. DISCUSSION DETAILLEE</b>	<b>50</b>
EXEMPLE A4 : ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DEDUITE DES ETUDES INTERNES DE VALIDATION. DETERMINATION DES PESTICIDES ORGANOPHOSPHORES DANS LE PAIN.57	
RESUME	<b>57</b>
<b>EXEMPLE A4 : DETERMINATION DES PESTICIDES ORGANOPHOSPHORES DANS LE PAIN.     DISCUSSION DETAILLEE.</b>	<b>59</b>
EXEMPLE A5 : DETERMINATION DU RELARGUAGE DE CADMIUM A PARTIR D'UN OBJET EN CERAMIQUE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE	68
RESUME	<b>68</b>
<b>EXEMPLE A5 : DETERMINATION DU RELARGUAGE DE CADMIUM A PARTIR D'UN OBJET EN     CERAMIQUE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE. DISCUSSION DETAILLEE.</b>	<b>70</b>
EXEMPLE A6 : DETERMINATION DES FIBRES BRUTES PRESENTES DANS LES ALIMENTS POUR ANIMAUX	77
RESUME	<b>77</b>
<b>EXEMPLE A6 : DETERMINATION DES FIBRES BRUTES DANS LES ALIMENTS POUR ANIMAUX.     DISCUSSION DETAILLEE</b>	<b>78</b>

EXEMPLE A7 : DETERMINATION DE LA QUANTITE DE PLOMB DANS L'EAU A L'AIDE D'UNE DOUBLE SPECTROMETRIE DE MASSE PAR PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF AVEC DILUTION ISOTOPIQUE	85
ANNEXE B - DEFINITIONS	93
ANNEXE C - INCERTITUDES DANS LES PROCESSUS ANALYTIQUES	97
ANNEXE D - ANALYSE DES SOURCES D'INCERTITUDE	98
<b>D.1 INTRODUCTION</b>	<b>98</b>
<b>D.2 PRINCIPES DE LA DEMARCHE</b>	<b>98</b>
<b>D.3 ANALYSE DES CAUSES ET DES EFFETS</b>	<b>98</b>
<b>D.4 EXEMPLE</b>	<b>99</b>
ANNEXE E - PROCEDURES STATISTIQUES UTILES	100
<b>E.1 FONCTIONS DE DISTRIBUTION</b>	<b>100</b>
<b>E.2 METHODE DU TABLEUR POUR CALCULER L'INCERTITUDE</b>	<b>101</b>
<b>E.3 INCERTITUDES RESULTANT DE L'ETALONNAGE LINEAIRE PAR LES MOINDRES CARRES</b>	<b>103</b>
<b>E.4 : RECUEIL D'INFORMATIONS SUR L'INCERTITUDE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION D'ANALYTE</b>	<b>105</b>
ANNEXE F - INCERTITUDE DES MESURES A LA LIMITE DE DETECTION / LIMITE DE QUANTIFICATION	108
<b>F.1. INTRODUCTION</b>	<b>108</b>
<b>F.2. OBSERVATIONS ET ESTIMATIONS</b>	<b>108</b>
<b>F.3. RESULTATS INTERPRETES ET DECLARATIONS DE CONFORMITE</b>	<b>109</b>
ANNEXE G - SOURCES COMMUNES D'INCERTITUDE ET VALEURS D'INCERTITUDE	110
ANNEXE H - BIBLIOGRAPHIE	116

### Préface à la Deuxième Edition

De nombreuses décisions importantes sont fondées sur les résultats d'analyses chimiques quantitatives; les résultats sont utilisés par exemple pour estimer des rendements, pour vérifier la conformité de matériaux à des spécifications ou à des limites légales ou pour estimer la valeur monétaire. Chaque fois qu'une décision dépend de résultats analytiques, il est important d'avoir une évaluation de la qualité des résultats, c'est à dire, de leur niveau de fiabilité pour l'application en question. Les utilisateurs des résultats des analyses chimiques, en particulier dans les domaines ayant trait au commerce international, sont de plus en plus sollicités pour que ne soit pas dupliqué l'effort qui a été souvent nécessaire à leur obtention. La confiance dans les données obtenues est un préalable pour parvenir à cet objectif. Dans certains secteurs de la chimie analytique, il est maintenant formellement requis (souvent par la loi) que les laboratoires utilisent des mesures d'assurance qualité pour démontrer qu'ils sont capables de fournir les données de la qualité requise et qu'ils les fournissent effectivement. De telles mesures incluent : l'utilisation de méthodes validées d'analyse ; l'utilisation de procédures définies de contrôle de qualité interne ; la participation à des essais d'aptitude ; l'accréditation basée sur la norme ISO/CEI 17025 [H.1] et la réalisation de la traçabilité des résultats des mesures.

En chimie analytique, on a surtout privilégié l'exactitude des résultats obtenus par une méthode spécifiée, au dépend de leur traçabilité par rapport à un étalon particulier ou à une unité SI. Cette situation a conduit à recourir à des « méthodes officielles » permettant de répondre aux exigences légales et commerciales. Cependant dans la mesure où il est désormais indispensable d'établir la fiabilité des résultats, il est essentiel de pouvoir rapporter le résultat d'une mesure à un étalon défini tel que une unité SI, un matériau de référence ou, lorsqu'elle existe, une méthode conventionnelle définie (Section 5.2). Les procédures internes de contrôle de qualité, les tests de compétences et l'accréditation peuvent contribuer à établir la preuve du recours à un étalon donné.

Ces exigences obligent les chimistes à prouver la qualité de leurs résultats et en particulier à démontrer leur capacité à atteindre ce but en fournissant la mesure de la confiance que l'on peut placer dans le résultat. Cela suppose que soit évalué le degré attendu de concordance d'un résultat avec d'autres résultats, normalement quelle que soit la méthode analytique utilisée. Une mesure utile de cette évaluation est la mesure de l'incertitude.

Bien que la mesure de l'incertitude soit connue des chimistes depuis de nombreuses années, ce n'est que dans la publication de 1993 : « Guide pour l'Expression de l'Incertitude dans les Mesures » [H.2] par l'ISO en collaboration avec BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP et OIML qu'ont été établies les règles formelles d'évaluation et d'expression de l'incertitude dans les mesures, appliquées à un large éventail de mesures. Ce document EURACHEM montre comment les concepts du Guide ISO peuvent être appliqués aux mesures en chimie.

Dans un premier temps le concept d'incertitude et la distinction entre incertitude et erreur seront présentés. Puis seront décrites les étapes suivies pour évaluer l'incertitude et la procédure sera illustrée à partir d'exemples de travail dans l'annexe A.

L'évaluation de l'incertitude oblige l'analyste à envisager attentivement toutes les sources possibles d'incertitude. Cependant, bien qu'une étude détaillée de ce type exige un effort considérable, il est essentiel que l'effort consenti ne soit pas disproportionné. En pratique, une étude préliminaire permettra d'identifier rapidement les sources les plus significatives d'incertitude et, comme le montrent les exemples, la valeur obtenue de l'incertitude composée est presque entièrement dépendante des contributions les plus importantes. Une bonne estimation de l'incertitude peut être obtenue en concentrant l'effort sur les contributions majeures. Dans un second temps, une fois évaluée, pour une méthode donnée, appliquée dans un laboratoire particulier (par exemple une procédure particulière de mesure), l'estimation de l'incertitude obtenue pourra être appliquée avec fiabilité aux résultats ultérieurs obtenus par cette méthode dans le même laboratoire, pourvu que cette démarche soit justifiée par les données pertinentes du contrôle de qualité. Tant que la procédure elle-même ou l'équipement utilisés ne seront pas modifiés, aucun effort supplémentaire ne sera nécessaire et dans ce cas l'estimation de l'incertitude pourra être incluse dans le compte rendu normal de la nouvelle validation.

La première édition du Guide EURACHEM pour « la Quantification de l'Incertitude dans les Mesures Analytiques » a été publié en 1995 [H.3] sur la base du Guide ISO.

Cette seconde édition du Guide EURACHEM a été préparée à la lumière de l'expérience pratique de l'estimation de l'incertitude dans les laboratoires de chimie et en raison de l'attention croissante au besoin d'introduire dans les laboratoires une procédure formelle d'assurance qualité. La seconde édition met l'accent sur le fait que les procédures mises en place par un laboratoire pour estimer son évaluation de l'incertitude devraient être intégrées aux mesures existantes de l'assurance qualité, puisque ces dernières fournissent souvent une grande partie de l'information nécessaire à l'évaluation de la mesure de l'incertitude. Ce guide a donc explicitement pour but la validation et le traitement des données connexes dans l'élaboration des estimations de l'incertitude en complet accord avec les

## Quantification de l'Incertitude

---

principes formels du Guide ISO. Cette approche est également en accord avec les exigences de la norme ISO/CEI 17025:1999 [H.1].

Remarque : Les exemples de travail sont fournis dans l'Annexe A. Une liste numérotée de définitions est donnée dans l'Annexe B. La convention adoptée est d'imprimer les termes définis en caractères gras dans le texte lors de leur première apparition, avec une référence à l'Annexe B incluse entre crochets. Les définitions sont, en général, tirées du Vocabulaire international des termes de base et d'usage général en Métrologie (VIM)[H.4], le Guide [H.2] et ISO 3534 (Statistiques - Vocabulaire et symboles) [H.5]. L'Annexe C présente en termes généraux, la structure globale d'une analyse chimique aboutissant à un résultat de mesure. L'Annexe D décrit la procédure générale qui peut être utilisée pour identifier les composantes de l'incertitude et planifie des expériences complémentaires lorsque nécessaire. L'Annexe E décrit quelques opérations statistiques utilisées dans l'estimation de l'incertitude en chimie analytique. Dans l'Annexe F il est question de la mesure d'incertitude lorsqu'elle approche les limites de détection. L'Annexe G donne la liste de plusieurs sources habituelles d'incertitude et des méthodes permettant d'évaluer la valeur de ces incertitudes. Une bibliographie est fournie en Annexe H.

### 1. Portée et Domaine d'Application

**1.1.** Ce guide fournit des indications détaillées pour l'évaluation et l'expression de l'incertitude dans l'analyse chimique quantitative, fondées sur la démarche suivie dans le Guide ISO intitulé « Guide pour l'Expression de l'Incertitude dans les Mesures » [H.2]. Il s'applique à tous les niveaux d'exactitude, dans tous les domaines - de l'analyse de routine à la recherche fondamentale - et aux méthodes conventionnelles et rationnelles (voir section 5.3). Les quelques domaines habituels dans lesquels des mesures chimiques sont nécessaires et dans lesquels les principes de ce Guide peuvent être appliqués sont :

- Le contrôle de qualité et l'assurance qualité dans les industries de transformation ;
- La vérification de la conformité aux règles légales ;
- La vérification de l'utilisation d'une méthode agréée ;
- L'étalonnage des étalons et de l'appareillage ;
- Les mesures associées au développement et à la certification des matériaux de référence ;
- La recherche et développement.

**1.2.** Il faut noter que des indications complémentaires seront nécessaires dans certains cas. En particulier, l'affectation d'une valeur à un matériau de référence à l'aide de méthodes reconnues (incluant des méthodes multiples de mesures) n'est pas envisagée. L'utilisation des estimations de l'incertitude dans les textes réglementant la conformité et l'utilisation des estimations de l'incertitude à de faibles niveaux de concentrations peuvent nécessiter des indications complémentaires. Les incertitudes associées aux opérations d'échantillonnage ne sont pas explicitement traitées.

**1.3.** Comme des mesures d'assurance qualité ont été introduites par les laboratoires dans un certain nombre de secteurs, ce second Guide EURACHEM peut désormais illustrer comment les données obtenues par les procédures suivantes peuvent être utilisées pour estimer l'incertitude des mesures :

- Evaluation de l'effet des sources d'incertitude identifiées sur le résultat analytique pour une méthode unique développée en tant que procédure de mesure [B.8] définie dans un seul laboratoire ;
- Résultats obtenus à partir de procédures définies du contrôle de qualité interne dans un seul laboratoire ;
- Résultats issus d'essais interlaboratoires et utilisés pour valider les méthodes d'analyse dans un certain nombre de laboratoires compétents ;
- Résultats des programmes de test d'aptitude utilisés pour évaluer la compétence analytique des laboratoires.

**1.4.** Qu'il s'agisse de réaliser des mesures ou d'évaluer les performances de la procédure de mesure, on suppose tout au long de ce Guide qu'une assurance qualité effective et des mesures de contrôle sont en place afin d'assurer la stabilité et le contrôle du processus de mesure. De telles mesures incluent normalement, par exemple, un personnel à la qualification appropriée, une maintenance et un étalonnage corrects de l'appareillage et des réactifs, l'utilisation d'étalons de référence appropriés, des procédures de mesure écrites et l'utilisation d'étalons vérifiés et de cartes de contrôle. La référence [H.6] donne des informations supplémentaires sur les procédures analytiques du Contrôle Qualité.

Remarque : Ce paragraphe implique que toutes les méthodes analytiques dans ce guide sont supposées être mises en œuvre sous forme de procédures totalement rédigées. Toute référence générale aux méthodes analytiques implique donc l'existence d'une telle procédure. La mesure de l'incertitude ne peut donc s'appliquer strictement qu'à des résultats d'une telle procédure et non à une méthode plus générale de mesure [B.9].



## 2. Incertitude

### 2.1. Définition de l'Incertitude

**2.1.1.** La définition du terme d'incertitude (de mesure) utilisée dans ce protocole et tirée de la version actuelle adoptée pour le Vocabulaire International des Termes Fondamentaux et Généraux en Métrologie [H.4] est : « Un paramètre associé au résultat d'une mesure, qui caractérise la dispersion des valeurs et pourrait être raisonnablement attribué au mesurande ».

REMARQUE 1 : Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type [B.23] (ou un multiple donné de celui-ci), ou la valeur d'un intervalle de confiance.

REMARQUE 2 : L'incertitude d'une mesure comprend en général de nombreuses composantes. Certaines de ces composantes peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats d'une série de mesures et peuvent être caractérisées par les écarts-types. Les autres composantes qui peuvent être également caractérisées par les écarts-types, sont évaluées à partir des distributions présumées de la probabilité en fonction de l'expérience ou d'autres informations. Le Guide ISO désigne ces différents cas respectivement comme des estimations de Type A et de Type B.

**2.1.2.** Dans de nombreux cas en analyse chimique, le **mesurande** [B.6] sera la concentration\* d'un analyte. Cependant l'analyse chimique est utilisée pour mesurer d'autres grandeurs, par exemple la couleur, le pH, etc., en conséquence le terme général de « mesurande » sera utilisé.

**2.1.3.** La définition de l'incertitude donnée ci-dessus est fondée sur une étendue de valeurs que l'analyste considère comme pouvant être raisonnablement attribuées au mesurande.

**2.1.4.** Selon l'usage général, le mot incertitude se rapporte au concept général de doute. Dans ce guide, le mot d'incertitude, sans adjectif, se rapporte soit à un paramètre associé à la définition ci-dessus, soit à une connaissance limitée concernant une valeur particulière. L'incertitude de la mesure n'implique pas un doute affectant la validité de la mesure ; au contraire, la connaissance de l'incertitude implique une confiance accrue dans la validité du résultat de la mesure.

### 2.2. Sources d'incertitude

**2.2.1.** En pratique l'incertitude affectant un résultat peut provenir de plusieurs sources possibles, dont par exemple une définition incomplète du mesurande,

\* Dans ce guide le terme de « concentration » sans qualification désigne n'importe laquelle de ces grandeurs particulières que sont la concentration de *masse*, la concentration de *quantité*, la concentration de *nombre* ou la concentration de *volume* à moins que des unités ne soient citées (par exemple une concentration notée  $\text{mg l}^{-1}$  est évidemment une concentration de masse). Il faut également noter que de nombreuses autres grandeurs utilisées pour exprimer la composition, telle la fraction de masse, le contenu en substance et la fraction molaire peuvent être directement reliées à la concentration.

l'échantillonnage, les effets de matrice et les interférences, les conditions d'environnement, les imprécisions des appareils mesurant les masses et les volumes, les valeurs de référence, les approximations et restrictions de la méthode et la procédure de mesure, et la variation aléatoire (une description plus complète de l'incertitude est donnée dans la section 6.7).

### 2.3. Les Composantes de l'Incertitude

**2.3.1.** Dans l'estimation de l'incertitude globale, il peut être nécessaire de considérer chaque source d'incertitude et de la traiter séparément pour obtenir la contribution de cette source. Chacune des contributions à l'incertitude prise séparément est appelée composante de l'incertitude. Lorsqu'elle est exprimée à l'aide d'un écart-type, une composante de l'incertitude est appelée **incertitude type** [B.13]. S'il existe une corrélation entre des composantes, elle doit être prise en compte par la détermination de la covariance. Toutefois, il est souvent possible d'évaluer l'effet combiné de plusieurs composantes. Cela peut réduire l'effort global consenti et, lorsque les composantes qui sont évaluées ensemble pour leurs contributions sont corrélées, il est inutile de prendre de nouveau en compte la corrélation.

**2.3.2.** Pour le résultat  $y$  d'une mesure, l'incertitude totale appelée **incertitude type composée** [B.14] et notée  $u_c(y)$ , est un écart-type estimé égal à la racine carrée de la variance totale obtenue en combinant toutes les composantes de l'incertitude, évaluée toutefois à l'aide de la loi de propagation de l'incertitude (voir section 8).

**2.3.3.** Pour la plupart des applications en chimie analytique une **incertitude élargie** [B.15]  $U$  devrait être utilisée. L'incertitude élargie définit un intervalle dans lequel on estime que la valeur du mesurande est située avec un niveau plus élevé de confiance.  $U$  est obtenu en multipliant  $u_c(y)$ , l'incertitude type composée, par un **facteur d'élargissement** [B.16]  $k$ . Le choix du facteur  $k$  dépend du niveau de confiance désiré. Pour un niveau de confiance approximatif de 95 %,  $k$  est 2.

REMARQUE : Le facteur d'élargissement  $k$  devrait toujours être précisé de façon à ce que l'incertitude type composée de la grandeur mesurée puisse être reprise pour être utilisée dans le calcul de l'incertitude type composée d'autres résultats de mesures pouvant dépendre de cette grandeur.

### 2.4. Erreur et incertitude

**2.4.1.** Il est important de faire la distinction entre erreur et incertitude. L'**erreur** [B.19] est définie comme étant la différence entre un résultat individuel et la **valeur exacte** ou valeur vraie [B.3] du mesurande. En tant que telle, l'erreur est une valeur

unique. En principe, la valeur d'une erreur connue peut être appliquée comme correction du résultat.

REMARQUE : L'erreur est un concept idéalisé et les erreurs ne peuvent pas être connues exactement.

**2.4.2.** L'incertitude quant à elle, prend la forme d'un intervalle et, si elle est estimée pour une procédure analytique et un type particulier d'échantillon, elle peut s'appliquer à toutes les déterminations décrites de cette façon. En général, la valeur de l'incertitude ne peut pas être utilisée pour corriger le résultat d'une mesure.

**2.4.3.** Pour illustrer encore la différence, le résultat d'une analyse après correction peut être par chance très proche de la valeur du mesurande et de ce fait être affecté d'une erreur négligeable. Toutefois, l'incertitude peut demeurer très grande, simplement parce que l'analyste n'a pas de certitude sur le degré de la proximité entre le résultat et cette valeur.

**2.4.4.** L'incertitude du résultat d'une mesure ne devrait jamais être interprétée comme représentant l'erreur elle-même, ni l'erreur subsistant après correction.

**2.4.5.** On considère qu'une erreur a deux composantes, à savoir une composante aléatoire et une composante systématique.

**2.4.6.** Erreur aléatoire [B.20] : elle résulte typiquement de variations imprévisibles des grandeurs ayant une influence. Ces effets aléatoires donnent lieu à des variations dans les observations répétées du mesurande. L'erreur aléatoire d'un résultat analytique ne peut être compensée, mais peut être habituellement réduite par l'augmentation du nombre d'observations.

REMARQUE : L'écart-type expérimental de la moyenne arithmétique [B.22] ou la moyenne d'une série d'observations n'est pas l'erreur aléatoire de la moyenne, bien qu'elle soit dénommée ainsi dans certaines publications sur l'incertitude. C'est plutôt une mesure de l'incertitude de la moyenne due à certains effets aléatoires. La valeur exacte de l'erreur aléatoire affectant la moyenne résultant de ces effets ne peut être connue.

**2.4.7. Erreur systématique [B.21] :** elle est définie comme une composante de l'erreur qui, au cours d'un ensemble d'analyses du même mesurande, reste constante ou varie de façon prévisible. Elle est indépendante du nombre de mesures réalisées et ne peut donc être réduite par l'augmentation du nombre d'analyses dans des conditions de mesure constantes.

**2.4.8.** Les erreurs systématiques constantes, comme l'absence d'un blanc de réactif dans un test, ou l'inexactitude de l'étalonnage à plusieurs points d'un appareil, sont constantes pour un niveau donné de la

valeur de la mesure mais peuvent varier avec le niveau de la valeur de la mesure.

**2.4.9.** Les effets dont l'intensité varie systématiquement au cours d'une série d'analyses, en raison par exemple d'un contrôle inadéquat des conditions expérimentales, donnent lieu à des erreurs systématiques qui ne sont pas constantes.

EXEMPLES :

1. Une augmentation graduelle de la température d'un ensemble d'échantillons au cours d'une analyse chimique peut conduire à des modifications progressives des résultats.

2. Des détecteurs et des sondes affectés par des effets dus à la vétusté au cours de la durée des essais peuvent également introduire des erreurs systématiques non constantes.

**2.4.10.** Le résultat d'une mesure devrait être corrigé pour tous les effets significatifs systématiques reconnus.

REMARQUE : Les appareils et les systèmes de mesure sont souvent étalonnés et ajustés à l'aide d'étalons et de matériaux de référence pour corriger les effets systématiques. Les incertitudes associées à ces étalons et à ces matériaux ainsi que l'incertitude affectant la correction doivent être prises en compte.

**2.4.11.** Un autre type d'erreur est l'erreur fautive ou faute. Les erreurs de ce type invalident une mesure et surviennent typiquement à la suite d'une erreur humaine ou d'un dysfonctionnement d'un appareil. Transposition d'un chiffre lors du recueil des données, bulle d'air dans le trajet du faisceau traversant la cellule d'un spectrophotomètre, contamination croisée accidentelle de composants d'une réaction, sont des exemples courants de ce type d'erreur.

**2.4.12.** Les mesures dans lesquelles ont été détectées de telles erreurs doivent être rejetées et on ne doit pas essayer de soumettre ces erreurs à une analyse statistique. Toutefois, des erreurs comme une transposition de chiffres peuvent être corrigées (exactement), surtout si elles se produisent sur les chiffres significatifs.

**2.4.13.** Les erreurs fautives ne sont pas toujours évidentes et, lorsqu'on dispose d'un nombre suffisant de mesures répétées, il est habituellement prudent d'appliquer un test d'homogénéité pour rechercher la présence d'éléments suspects dans la série de données. Tout résultat positif obtenu par ce test devrait être considéré avec prudence et, si possible, confirmé. Il n'est généralement pas judicieux de rejeter une valeur sur des éléments purement statistiques.

**2.4.14.** Les incertitudes estimées à l'aide de ce guide ne sont pas destinées à la prise en compte des erreurs fautives.

### 3. Mesure Analytique et Incertitude

#### 3.1. Validation de la méthode

**3.1.1.** En pratique, la capacité des méthodes analytiques appliquées aux analyses de routine à remplir leurs objectifs est le plus souvent évaluée grâce à des études de validation de la méthode [H.7]. De telles études produisent des données sur les performances globales et sur les facteurs particuliers ayant de l'influence qui peuvent être appliquées à l'estimation de l'incertitude associée aux résultats de la méthode dans des conditions normales d'utilisation.

**3.1.2.** Les études de validation de la méthode se fondent sur la détermination des paramètres des performances globales de la méthode. Ceux-ci sont obtenus au cours du développement de la méthode et de l'étude inter-laboratoires ou d'après les protocoles de validation internes. Les sources individuelles d'erreur ou d'incertitude ne sont en règle générale explorées que si elles ont une signification par rapport aux mesures de l'exactitude en usage. L'accent est mis avant tout sur l'identification et la suppression (plutôt que sur la correction) des effets significatifs. Cette attitude conduit à une situation dans laquelle la majorité des facteurs exerçant potentiellement une influence significative ont été identifiés, leur signification par rapport à l'exactitude globale contrôlée et leur influence négligeable établie. Dans ces circonstances, les données dont disposent les analystes se composent essentiellement de valeurs de performances globales, ainsi que de preuves du caractère négligeable de la plupart des effets et en la mesure des effets résiduels significatifs.

**3.1.3.** Les études de validation appliquées aux méthodes d'analyses quantitatives déterminent typiquement certains ou tous les paramètres suivants :

**Fidélité :** Les principales mesures de fidélité comprennent l'écart-type  $s_r$  de la répétabilité, l'écart-type  $s_R$  de la reproductibilité, (ISO 3534-1) et la fidélité intermédiaire, parfois noté  $s_{zi}$ , où  $i$  indique le nombre de facteurs qui varient (ISO 5725-3:1994). La répétabilité  $s_r$  décrit la variabilité observée dans un laboratoire, au cours d'une courte période, à l'aide d'un seul opérateur ou d'un élément de l'appareillage etc.  $s_r$  peut être estimée à l'intérieur d'un même laboratoire ou par une étude inter-laboratoires. L'écart-type de la reproductibilité inter-laboratoires  $s_R$  pour une méthode particulière ne peut être estimé que directement par une étude inter-laboratoires; il met en évidence la variabilité lorsque différents laboratoires analysent le même échantillon. La fidélité intermédiaire concerne la variation des résultats observée lorsqu'un ou plusieurs facteurs, comme le temps, l'appareillage et l'opérateur varient dans le laboratoire; différents chiffres sont obtenus selon les facteurs maintenus constants. Les estimations de la fidélité intermédiaire sont le plus souvent déterminées au sein des laboratoires mais peuvent également être déterminées par une étude inter-laboratoires. La fidélité observée d'une procédure

analytique est une composante essentielle de l'incertitude globale, qu'elle soit déterminée par la combinaison de variances individuelles ou par l'étude de la méthode complète en service.

**Biais.** Le biais d'une méthode analytique est habituellement déterminé à l'aide d'études de matériaux de référence pertinents ou d'études utilisant des spikes. La détermination du biais global par rapport aux valeurs de référence appropriées est importante pour établir la **traçabilité** [B.12] par rapport à des étalons reconnus (voir section 3.2). Le biais peut être exprimé sous forme de rendement analytique (valeur observée sur valeur attendue). Le biais devrait être négligeable ou être corrigé, mais dans les deux cas, l'incertitude associée à la détermination du biais demeure une composante essentielle de l'incertitude globale.

**Linéarité :** La linéarité est une propriété importante des méthodes utilisées pour réaliser des mesures sur une gamme de concentrations. La linéarité de la réponse pour des étalons purs ou des échantillons réels peut être déterminée. La linéarité n'est en général pas quantifiée, mais est vérifiée par examen ou à l'aide de tests statistiques de non-linéarité. Une non-linéarité significative est habituellement corrigée en utilisant des fonctions d'étalonnage non-linéaires ou éliminée en choisissant une gamme opératoire plus restreinte. Tous les écarts résiduels à la linéarité sont normalement suffisamment pris en compte par les estimations de la fidélité globale couvrant plusieurs concentrations, ou en les incluant dans toutes les incertitudes associées à l'étalonnage (Annexe E.3).

**Limite de Détection :** Au cours de la validation de la méthode, normalement on détermine la limite de détection uniquement pour établir la limite inférieure du domaine d'application d'une méthode. Bien que les incertitudes au voisinage de la limite de détection puissent nécessiter une attention particulière et un traitement spécial (Annexe F), la limite de détection n'est cependant pas directement utilisée dans l'estimation de l'incertitude.

**Robustesse (ou rugosité):** De nombreux protocoles de mise au point ou de validation d'une méthode nécessitent l'étude directe de la sensibilité à des paramètres particuliers. On y parvient habituellement en effectuant un « test de robustesse » préliminaire, dans lequel l'effet de modifications d'un ou de plusieurs paramètres est observé. Si cet effet est significatif (au regard des limites du test de robustesse) on procède à une étude plus détaillée pour mesurer l'importance de cet effet et on choisit un intervalle en fonction des résultats. Les données d'un test de robustesse peuvent donc fournir des informations sur l'effet de paramètres importants.

Sélectivité / Spécificité : Bien que correspondant à une définition vague, ces deux termes se rapportent au degré d'exclusivité de réponse d'une méthode à l'analyte requis. Les études de sélectivité consistent typiquement à étudier les effets de facteurs susceptibles d'interférer avec à la fois le blanc et les échantillons dopés et à observer la réponse. Les résultats sont normalement utilisés pour démontrer que les effets sont pratiquement insignifiants. Cependant, dans la mesure où les études évaluent directement des modifications de la réponse, il est possible d'utiliser les données pour estimer l'incertitude associée aux facteurs susceptibles d'interférer, si l'on connaît la gamme de concentrations de ces facteurs.

### 3.2. Conduite des études expérimentales sur les performances de la méthode

**3.2.1.** La conception détaillée et les modalités d'exécution des études de validation de la méthode et des performances de la méthode sont abordées en détails ailleurs [H.7] et ne seront pas répétées ici. Toutefois, ci-dessous seront abordés les principaux principes dans la mesure où ils contribuent à la pertinence d'une étude appliquée à l'incertitude.

**3.2.2.** La *Représentativité* est essentielle. C'est à dire que des études devraient si possible être menées dans le but de fournir un recensement réaliste du nombre et de l'étendue des effets intervenant lors de l'utilisation normale de la méthode, ainsi que des gammes de concentrations et des types d'échantillons dans son domaine d'application. Lorsqu'on a fait varier de façon caractéristique un facteur au cours d'une expérience de fidélité, les effets de ce facteur apparaissent directement dans la variance observée et aucune étude supplémentaire n'est nécessaire jusqu'à une nouvelle optimisation de la méthode.

**3.2.3.** Dans ce contexte, une *variation représentative* signifie qu'un paramètre d'influence doit présenter une distribution de valeurs conforme à l'incertitude affectant le paramètre en question. Pour des paramètres continus, cela peut être un intervalle autorisé ou une incertitude fixée ; pour des facteurs discontinus telle que la matrice d'un échantillon, cet intervalle correspond à la variété des types autorisés ou rencontrés dans l'utilisation normale de la méthode. Il faut noter que la représentativité s'applique non seulement aux valeurs, mais aussi à leur distribution.

**3.2.4.** En sélectionnant les facteurs de variation, il est important de s'assurer que, lorsque c'est possible, les effets les plus importants sont soumis à variation. Par exemple lorsqu'une variation d'un jour à l'autre (résultant peut être des effets du ré-étalonnage) est substantielle comparée à la répétabilité, deux déterminations tous les cinq jours fourniront une meilleure estimation de la fidélité intermédiaire que cinq déterminations tous les deux jours. Dix déterminations distinctes faites à des jours différents seront toujours préférables, sous réserve de contrôle

suffisant, bien qu'elles ne fournissent aucune information supplémentaire sur la répétabilité au cours d'une journée.

**3.2.5.** Il est généralement plus simple de traiter les données obtenues par sélection aléatoire que provenant d'une variation systématique. Par exemple, les expériences réalisées à des moments choisis au hasard sur une période suffisamment longue seront affectées habituellement par les effets représentatifs de la température ambiante, alors que des expériences réalisées systématiquement à 24 heures d'intervalle peuvent être sujettes à un biais dû à la variation régulière de la température ambiante au cours de la journée de travail. Dans la première expérience, il suffit d'évaluer l'écart-type global; dans la seconde, on doit faire varier la température ambiante de façon systématique, puis opérer un ajustement pour déduire la distribution réelle des températures. La variation aléatoire est cependant moins efficace. Un nombre restreint d'études systématiques peuvent permettre d'établir rapidement l'importance d'un effet, alors que typiquement plus de 30 déterminations seront nécessaires pour établir la contribution d'une incertitude avec une exactitude relative de plus de 20 % environ. Chaque fois que c'est possible il est donc préférable d'analyser systématiquement de petits nombres d'effets majeurs.

**3.2.6.** Là où des facteurs sont connus pour ou suspectés d'interagir, il est important de s'assurer que l'effet de l'interaction est pris en compte. On peut y parvenir soit en assurant un choix aléatoire parmi différents niveaux de paramètres qui interagissent, soit une planification systématique rigoureuse qui permet d'obtenir des informations à la fois sur la variance et la covariance.

**3.2.7.** Lors de la réalisation d'études du biais global, il est important que les matériaux et valeurs de référence soient en rapport avec les matériaux soumis au test habituel.

**3.2.8.** Toute étude entreprise pour étudier et rechercher la signification d'un effet devrait être capable de détecter de tels effets avant qu'ils ne deviennent significatifs sur le plan pratique.

### 3.3 Traçabilité

**3.3.1.** Il est important d'être en mesure de comparer avec fiabilité les résultats de différents laboratoires, ou du même laboratoire à différents moments. Pour cela, il faut s'assurer que tous les laboratoires utilisent la même échelle de mesures, ou les mêmes « points de référence ». Dans de nombreux cas on y parvient en définissant une chaîne d'étalonnage aboutissant aux étalons nationaux ou internationaux primaires, idéalement (pour une uniformité sur le long terme) : le Système International (SI) d'unités de mesures. Un exemple familier est celui des balances analytiques ; chaque balance est étalonnée à l'aide des masses de référence qui sont elles mêmes testées (en

dernière instance) pour leur conformité avec des étalons nationaux et ainsi de suite jusqu'au kilogramme de référence initial. Cette chaîne ininterrompue de comparaisons aboutissant à une valeur de référence connue permet la « traçabilité » jusqu'à un point de référence commun, garantissant que différents opérateurs utilisent les mêmes unités de mesure. Dans les mesures de routine, la cohérence des mesures entre un laboratoire et un autre, ou au cours du temps, est considérablement confortée par l'établissement de la traçabilité de toutes les mesures intermédiaires principales utilisées pour obtenir ou contrôler le résultat d'une mesure. La traçabilité est de ce fait un concept important dans tous les domaines de la mesure.

**3.3.2.** La traçabilité est formellement définie [H.14] comme :

« La propriété du résultat d'une mesure ou la valeur d'un étalon par laquelle il ou elle peut être rattaché(e) à des références établies, habituellement des étalons nationaux ou internationaux, grâce à une chaîne continue de comparaisons, chacune étant affectée d'incertitudes spécifiées ».

La référence à l'incertitude s'impose parce que l'accord entre les laboratoires est limité, en partie, à cause des incertitudes affectant la chaîne de traçabilité dans chaque laboratoire. La traçabilité est de ce fait intimement liée à l'incertitude. La traçabilité fournit les moyens de placer toutes les mesures apparentées sur une échelle cohérente de mesure, alors que l'incertitude caractérise la « force » des liens dans la chaîne et l'accord escompté entre des laboratoires réalisant des mesures similaires.

**3.3.3.** En général, l'incertitude sur un résultat pouvant être raccordée à une référence particulière, sera la conjonction de l'incertitude sur cette référence et de l'incertitude sur la pratique de la mesure par rapport à cette référence.

**3.3.4.** La traçabilité du résultat d'une procédure analytique complète devrait être établie en combinant les procédures suivantes :

1. En utilisant des étalons pouvant être raccordés pour étalonner les appareils de mesure ;
2. En utilisant une méthode primaire, ou par comparaison avec les résultats de cette méthode ;
3. En utilisant une substance pure (MR) ;
4. En utilisant un matériau de référence certifié d'une matrice appropriée (MRC) ;
5. En utilisant une procédure reconnue, strictement définie.

Chaque procédure est discutée ci-dessous.

### **3.3.5. Etalonnage des appareils de mesure**

Dans tous les cas, l'étalonnage des appareils de mesure utilisés doit pouvoir être raccordé à des étalons appropriés. L'étape de quantification de la procédure analytique est souvent raccordée à l'aide d'une substance pure comme un matériau de référence, dont la valeur peut être elle-même raccordée au SI. Cette façon de procéder fournit la traçabilité pour cette partie de la procédure. Toutefois, il faut également établir la traçabilité des opérations précédant l'étape de

quantification, comme l'extraction et la purification de l'échantillon, par des procédures complémentaires.

### **3.3.6. Mesures à l'aide de Méthodes Primaires**

Une méthode primaire est actuellement définie comme suit :

« Une méthode primaire de mesure est une méthode possédant les qualités métrologiques les plus élevées, dont le mode opératoire est complètement décrit et compris en terme d'unités SI et dont les résultats sont acceptés sans référence à un étalon de la même grandeur ».

Le résultat d'une méthode primaire qui normalement peut être directement raccordé au système SI, est doté de la plus petite incertitude possible par rapport à cette référence. Les méthodes primaires sont normalement développées par les laboratoires Nationaux de Métrologie et sont rarement appliquées à des tests ou à des étalonnages de routine. Lorsqu'il est possible, le raccordement aux résultats de la méthode primaire est réalisé en comparant directement les résultats des mesures produits par la méthode primaire et ceux de la méthode d'analyse ou d'étalonnage.

### **3.3.7. Mesures réalisées avec une substance pure Matériau de référence (MR).**

La traçabilité peut être mise en évidence par l'analyse d'un échantillon composé d'une substance pure ou en contenant une quantité connue. On peut y parvenir, par exemple, en dopant ou en ajoutant un étalon. Cependant, il faut toujours évaluer la différence entre les réponses données par le système de mesure avec l'étalon utilisé et l'échantillon à tester. Malheureusement, pour de nombreuses analyses chimiques et en particulier pour le dopage ou l'ajout d'étalon, la correction de la différence de réponse et de son incertitude associée peut être importante. Ainsi, bien que le raccordement du résultat aux unités SI puisse en principe être établi, en pratique, en dehors des cas les plus simples, l'importance de l'incertitude sur le résultat peut atteindre un degré inacceptable, voire être impossible à quantifier. Si l'incertitude ne peut être quantifiée, alors la traçabilité ne peut être établie.

### **3.3.8. Mesure portant sur un Matériau de référence Certifié (MRC)**

La traçabilité peut être établie grâce à la comparaison des résultats de mesures obtenus sur un MRC de matrice certifiée (MRC) ayant la ou les valeur(s) certifiée(s). Cette procédure peut réduire l'incertitude comparativement à l'utilisation d'une substance pure MR lorsqu'un MRC de matrice convenable est disponible. Si la valeur du MRC peut être raccordée au SI, alors ces mesures permettent un raccordement aux unités SI et l'évaluation de l'incertitude à l'aide des matériaux de référence est discutée dans la section 7.5. Cependant, même dans ce cas, l'incertitude sur le résultat peut être importante à un degré inacceptable, voire impossible à quantifier, en particulier s'il n'existe pas une bonne adéquation entre la composition de l'échantillon et le matériau de référence.

**3.3.9. Mesure selon une procédure reconnue.**

Une comparabilité satisfaisante peut parfois n'être atteinte que grâce à l'utilisation d'une procédure strictement définie et universellement reconnue. La procédure sera en général définie en termes de paramètres d'entrée; par exemple un ensemble spécifié de durées d'extraction, de tailles de particules etc. Les résultats d'une telle procédure sont considérés comme pouvant être raccordés lorsque les valeurs de ces paramètres d'entrée peuvent être raccordées à des références établies au sens habituel du terme.

L'incertitude sur les résultats résulte à la fois des incertitudes sur les paramètres en entrée spécifiés et des effets d'une spécification incomplète et d'une variabilité dans l'exécution (voir section 7.8.1). Lorsque les résultats d'une méthode ou d'une procédure alternative sont supposés comparables aux résultats d'une telle méthode reconnue, le raccordement aux valeurs reconnues est réalisé en comparant les résultats obtenus avec les procédures reconnues et les procédures alternatives.

## 4. Le Processus de l'Estimation de l'Incertitude de la Mesure

**4.1.** L'estimation de l'incertitude est en principe simple. Les paragraphes suivants résument les tâches à accomplir pour obtenir une estimation de l'incertitude associée à un résultat de mesure. Les chapitres suivants donnent des conseils supplémentaires utilisables en différentes circonstances, en particulier concernant l'utilisation des données issues d'études de validation et l'utilisation des principes formels de propagation de l'incertitude. Les étapes impliquées sont :

### Etape 1 : Spécifier le mesurande

Poser clairement par écrit ce qui va être mesuré, y compris la relation entre le mesurande et les grandeurs introduites (par exemple grandeurs mesurées, constantes, étalonnage, valeurs étalons etc.) dont il dépend. Les informations spécifiées doivent être formulées selon la Procédure Opératoire Normalisée (POS) ou une autre description de la méthode.

### Etape 2 : Identifier les sources d'incertitude

Faire la liste des sources éventuelles d'incertitude. Elle comprendra les sources qui contribuent à l'incertitude sur les paramètres dans la relation décrite à l'Etape 1, mais pourra inclure d'autres sources et doit inclure les sources découlant des hypothèses chimiques. Une procédure générale pour construire une liste structurée est suggérée en Annexe D.

### Etape 3 : Quantifier les composants de l'incertitude

Mesurer ou estimer la valeur de la composante de l'incertitude associée à chaque source potentielle

d'incertitude identifiée. Il est parfois possible d'estimer ou de déterminer une contribution unique à l'incertitude associée à un certain nombre de sources distinctes. Il importe également d'évaluer si les données disponibles tiennent suffisamment compte de toutes les sources d'incertitudes et de planifier des expériences et des études complémentaires pour s'assurer avec soins que toutes les sources d'incertitude sont correctement prises en compte.

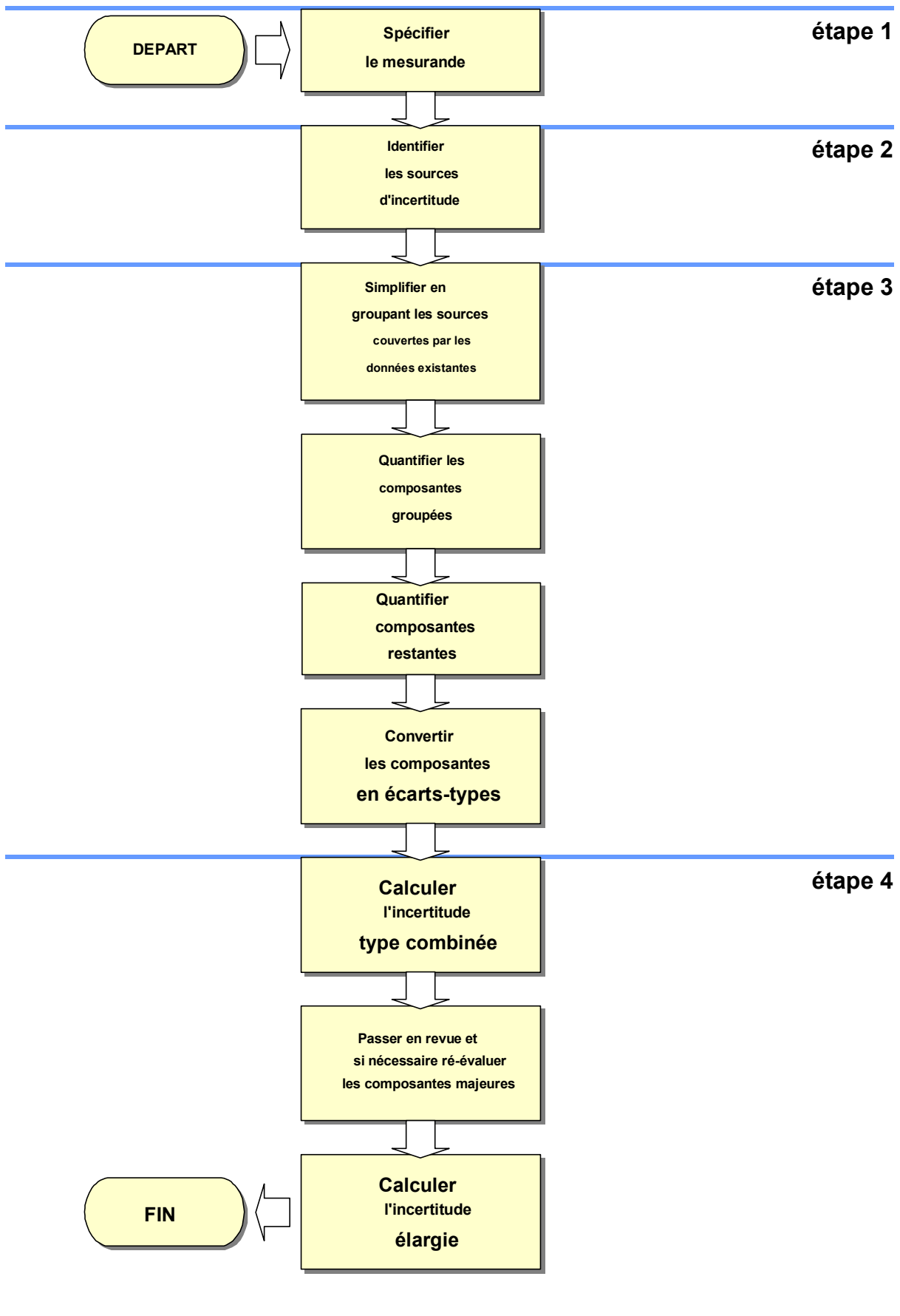
### Etape 4 : Calculer l'incertitude composée

Les informations obtenues à l'étape 3 consisteront en un certain nombre de contributions quantifiées à l'incertitude globale, qu'elles soient associées à des sources individuelles ou à des effets combinés de plusieurs sources. Les contributions doivent être exprimées sous forme d'écart types et combinées selon les règles appropriées, de manière à fournir une incertitude type composée. Le facteur d'élargissement approprié devra être appliqué pour donner une incertitude élargie.

La Figure 1 illustre schématiquement le processus.

**4.2.** Les chapitres suivants donnent des conseils pour l'exécution de toutes les étapes énumérées ci-dessus et montrent comment la procédure peut être simplifiée en fonction des informations disponibles sur l'effet combiné d'un certain nombre de sources.

Figure 1 : Le Processus d'Estimation de l'Incertitude





## 5. Etape 1 : Spécification du Mesurande

**5.1.** Dans le contexte de l'estimation de l'incertitude, la « spécification du mesurande » exige d'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. Ces paramètres peuvent être d'autres mesurandes, des grandeurs qui ne sont pas directement mesurées ou des constantes. Si une étape d'échantillonnage est prévue dans la procédure, elle doit être également clairement précisée. Si c'est le cas, l'estimation des incertitudes associées à la procédure d'échantillonnage doit être prise en compte. Toutes ces informations doivent figurer dans la Procédure Opératoire Normalisée (POS).

**5.2.** Dans les mesures analytiques, il est particulièrement important de distinguer les mesures qui vont produire des résultats indépendants de la méthode utilisée. Des résultats qui dépendent de la méthode sont souvent observés lorsque les mesures sont effectuées par des méthodes conventionnelles. Les exemples qui suivent pourront clarifier cette question.

EXEMPLES :

1. Les méthodes de détermination de la quantité de nickel présent dans un alliage sont normalement supposées produire les mêmes résultats, habituellement exprimés sous forme d'une masse ou d'une fraction molaire. En principe, tout effet systématique dû au biais de la méthode ou à la matrice devrait être corrigé, bien qu'il soit plus fréquent de vérifier qu'un tel effet est faible. Les résultats ne devraient pas faire référence à la méthode particulière utilisée, sauf à titre informatif. La méthode n'est pas conventionnelle.
2. Les déterminations de la « matière grasse extractible » peuvent différer substantiellement, en fonction des conditions d'extraction spécifiées. Dans la mesure où

la « matière grasse extractible » dépend entièrement du choix des conditions, la méthode utilisée est conventionnelle. Il n'y a pas lieu d'envisager de correction de ce biais intrinsèque à la méthode, puisque le mesurande est défini par la méthode utilisée. Les résultats sont généralement fournis en faisant référence à la méthode, sans correction du biais intrinsèque à la méthode. La méthode est considérée comme conventionnelle.

3. Dans les cas où des variations dans le substrat ou la matrice ont des effets importants et imprévisibles, une procédure est souvent développée dans le seul but de parvenir à une comparabilité entre les laboratoires mesurant le même matériau. La procédure peut alors être adoptée comme une méthode de référence à l'échelle locale, nationale ou internationale sur laquelle peuvent être fondées des décisions commerciales ou autres, sans intention d'obtenir une mesure absolue de la quantité exacte d'analyte présent. Les corrections du biais affectant la méthode ou de l'effet matrice sont négligés par convention (qu'ils aient été ou non minimisés durant la mise au point de la méthode). Les résultats sont normalement rapportés sans correction des biais dus à la matrice ou à la méthode. La méthode est considérée comme conventionnelle.

**5.3.** La distinction entre les méthodes conventionnelles et non conventionnelles est importante parce qu'elle affecte l'estimation de l'incertitude. Dans les exemples 2 et 3 ci-dessus, en raison des conventions utilisées, les incertitudes associées à des effets très importants ne sont normalement pas prises en considération en pratique. On doit prêter une attention particulière sur le fait de savoir si les résultats sont susceptibles d'être dépendants ou indépendants de la méthode utilisée et seuls les effets affectant le résultat selon les modalités décrites devraient être inclus dans l'estimation de l'incertitude.

## 6. Etape 2 : Identifier les Sources d'Incertitude

**6.1.** Une liste exhaustive des sources significatives d'incertitude devra être dressée. A cette étape, il est inutile de se préoccuper de la quantification de chaque composante; le but est d'avoir une vision parfaitement claire de ce qui doit être pris en compte. Dans l'Etape 3, sera envisagée la meilleure façon de traiter chaque source.

**6.2.** Pour constituer la liste requise des sources d'incertitude il est habituellement pratique de commencer par l'équation de base utilisée pour calculer le mesurande à partir des valeurs intermédiaires. Dans cette expression tous les paramètres peuvent avoir une incertitude associée à leur valeur et sont donc des sources potentielles d'incertitude. De plus il peut exister d'autres paramètres qui n'apparaissent pas explicitement dans l'expression utilisée pour calculer la valeur du mesurande, mais qui cependant affectent les résultats de la mesure, par exemple la durée d'extraction ou la température. Ce sont également des sources potentielles d'incertitude. Toutes ces différentes sources doivent être incluses. Des informations supplémentaires sont données en Annexe C (Incertitudes dans les Processus Analytiques).

**6.3.** Le diagramme des causes et des effets décrit dans l'Annexe D est une façon très pratique de dresser la liste des sources d'incertitude, de montrer leur parenté et d'établir leur influence sur l'incertitude du résultat. Il permet également d'éviter de compter deux fois les mêmes sources. Bien que la liste des sources d'incertitude puisse être préparée d'une autre façon, le diagramme des causes et des effets est utilisé dans les chapitres suivants et dans tous les exemples de l'Annexe A. Des informations complémentaires sont données dans l'Annexe D (Analyse des sources d'incertitude).

**6.4.** Une fois la liste des sources d'incertitude constituée, leurs effets sur le résultat peuvent en principe être représentés à l'aide d'un modèle formel de mesure dans lequel chaque effet est associé à un paramètre ou variable dans une équation. L'équation forme alors un modèle complet du processus de mesure qui incorpore tous les facteurs individuels qui affectent la mesure. Cette fonction peut être très compliquée voir impossible à écrire explicitement. Lorsque cela est possible elle doit être explicitée, car la forme de l'expression déterminera en général la méthode de combinaison de chaque contribution à l'incertitude.

**6.5.** De plus il peut être utile d'envisager une procédure de mesure comme une série d'opérations discrètes (parfois appelées opérations élémentaires, chacune d'entre elles pouvant être évaluée individuellement afin d'obtenir les estimations d'incertitude qui lui sont associées. Cette approche est particulièrement utile dans les cas où des procédures de mesure similaires

partagent des opérations unitaires communes. Les incertitudes distinctes pour chaque opération contribuent alors à l'incertitude globale.

**6.6.** Concrètement il est plus fréquent dans les mesures analytiques de considérer les incertitudes associées aux éléments des performances globales de la méthode, comme la fidélité observable et le biais mesuré par rapport aux matériaux de référence appropriés. Ces contributions forment généralement les contributions dominantes à l'estimation de l'incertitude et elles sont dans le cas idéal incluses dans le modèle sous la forme de leurs effets séparés sur le résultat. Il faut alors évaluer d'autres contributions possibles uniquement pour vérifier leur signification et seules les contributions significatives seront quantifiées. D'autres indications sur cette démarche, qui s'appliquent en particulier à l'utilisation des données de validation de la méthode sont fournies dans la section 7.2.1.

**6.7.** Les sources typiques d'incertitude sont :

- Echantillonnage

Lorsqu'un échantillonnage réalisé en interne ou sur le terrain fait partie de la procédure spécifiée, des effets tels que les variations aléatoires entre différents échantillons et toute éventualité de biais dans la procédure d'échantillonnage constituent des composantes de l'incertitude qui affectent le résultat final.

- Conditions de conservation

Lorsque des éléments sont conservés pendant un certain temps avant d'être analysés, les conditions de stockage peuvent affecter les résultats. La durée de stockage ainsi que ses conditions doivent donc être considérées comme des sources d'incertitude.

- Effets des appareils

Les effets des appareils peuvent comprendre, par exemple, les limites de l'exactitude de l'étalonnage d'une balance analytique; un contrôleur de température qui peut maintenir une température moyenne (dans la spécification) différente de celle du réglage indiqué; un analyseur automatique qui pourrait être sujet à des effets de contamination ou de mémoire.

- Pureté des réactifs

La concentration d'une solution volumétrique ne sera pas connue exactement même si le produit d'origine a été dosé, car une incertitude résiduelle liée à la procédure d'analyse demeure. De nombreux colorants organiques, par exemple, ne sont pas purs à 100 % et peuvent contenir des isomères et des sels minéraux. La pureté de ces substances est habituellement caractérisée par le fabricant comme n'étant pas inférieure à la teneur spécifiée. Toutes suppositions au sujet du degré de pureté introduiront un élément d'incertitude.

### • Stœchiométrie présumée

Lorsqu'un processus analytique est supposé se dérouler selon une certaine stœchiométrie réactionnelle, il peut être nécessaire de tolérer des écarts par rapport à la stœchiométrie prévue, un déroulement incomplet de la réaction ou des réactions secondaires.

### • Conditions de mesure

Par exemple, la verrerie volumétrique peut être utilisée à une température ambiante différente de celle à laquelle elle a été étalonnée. Les effets importants de température doivent être corrigés, mais on doit prendre en considération toutes les incertitudes affectant la température des liquides et de la verrerie. De même, l'humidité peut être importante lorsque le matériau est sensible à d'éventuels changements d'humidité.

### • Effets dus à l'échantillon

La récupération d'un analyte à partir d'une matrice complexe, ou la réponse d'un appareil, peut être affectée par la composition de la matrice. La spéciation de l'analyte peut de plus aggraver cet effet. La stabilité d'un échantillon / analyte peut se modifier au cours de l'analyse en raison d'un changement des conditions de température ou d'un effet photolytique. Lorsqu'un ajout dosé est utilisé pour estimer le rendement de récupération de l'analyte à partir de l'échantillon, celui-ci peut être

différent de celui de l'ajout dosé, ce qui introduit une incertitude qui doit être évaluée.

### • Effets dus aux calculs

La sélection du modèle d'étalonnage, par exemple le recours à un étalonnage à type de droite pour une réponse de type curviligne, conduit à l'ajustement le plus médiocre et à l'incertitude la plus grande.

Troncature et arrondissement peuvent conduire à des inexactitudes dans le résultat final. Ces inexactitudes étant rarement prévisibles, une tolérance à l'incertitude peut être nécessaire.

### • Correction du Blanc

Une incertitude affectera à la fois la valeur et l'opportunité de la correction du blanc. Cela est particulièrement important dans l'analyse de traces.

### • Effets dus à l'Opérateur

Eventualité d'une lecture d'un compteur ou d'une échelle systématiquement dans les valeurs hautes ou basses.

Eventualité de faire une interprétation légèrement différente de la méthode.

### • Effets aléatoires

Des effets aléatoires contribuent à l'incertitude dans toutes les déterminations. Cette entrée doit automatiquement figurer dans la liste.

REMARQUE : Ces sources ne sont pas obligatoirement indépendantes.

## 7. Etape 3 : Quantifier l'Incertitude

### 7.1. Introduction

**7.1.1.** Une fois les sources d'incertitude identifiées comme expliqué à l'Etape 2 (Chapitre 6), l'étape suivante consiste à quantifier l'incertitude générée par ces sources. On y parvient en :

- évaluant l'incertitude générée par chaque source individuelle et ensuite en les combinant comme décrit dans le Chapitre 8. Les Exemples A1 à A3 illustrent l'utilisation de cette procédure.

ou

- en déterminant directement la contribution combinée à l'incertitude du résultat à partir de quelques-unes ou de toutes les sources en utilisant les données issues des performances de la méthode. Les Exemples A4 à A6 représentent les applications de cette procédure.

En pratique, une combinaison de ces approches est à la fois nécessaire et commode.

**7.1.2.** Quelle que soit l'approche utilisée, il est probable que la plupart des informations nécessaires à l'évaluation de l'incertitude étaient déjà fournies par les résultats des études de validation, les données AQ/CQ et d'autres travaux expérimentaux qui ont été réalisés pour vérifier les performances de la méthode. Cependant, il se peut que l'on ne dispose pas des données pour évaluer l'incertitude générée par toutes les sources et il peut être nécessaire de conduire un travail supplémentaire comme décrit dans les sections 7.10 à 7.14.

### 7.2. Procédure d'évaluation de l'incertitude

**7.2.1.** La procédure utilisée pour estimer l'incertitude globale dépend des données disponibles concernant les performances de la méthode. Les étapes impliquées dans le développement de la procédure sont :

#### **Concilier, par l'examen, les exigences en matière d'information avec les données disponibles**

En premier lieu, la liste des sources d'incertitude doit être examinée afin d'identifier quelles sources d'incertitude concernent les données disponibles, soit à l'aide d'une étude explicite de leur contribution particulière soit en les faisant varier implicitement au cours des expériences relevant de l'ensemble de la méthode. Ces sources doivent être comparées à celles figurant sur la liste établie à l'Etape 2 et toutes les sources n'y figurant pas doivent y être ajoutées pour fournir un compte rendu vérifiable des contributions à l'incertitude qui y ont été introduites.

#### **Stratégie pour obtenir les données supplémentaires requises**

Pour les sources d'incertitude qui ne sont pas correctement couvertes par les données existantes, il faut soit rechercher des informations complémentaires dans la littérature ou des données permanentes (certificats, spécifications des appareils, etc.) ou prévoir des expériences permettant de recueillir les données supplémentaires nécessaires. Les expériences complémentaires peuvent prendre la forme d'études spécifiques d'une seule contribution à l'incertitude, ou les études usuelles des performances de la méthode de manière à garantir une variation représentative des facteurs importants.

**7.2.2.** Il importe de reconnaître que toutes les composantes ne contribuent pas de manière significative à l'incertitude composée ; en fait, pratiquement il est probable que seul un petit nombre sera en cause. A moins qu'un grand nombre d'entre elles y contribuent, les composantes qui représentent moins du tiers de la plus importante ne nécessitent pas d'être évaluées en détails. Une estimation préliminaire de la contribution de chaque composante ou d'une combinaison de composantes à l'incertitude doit être réalisée, et celles qui ne sont pas significatives doivent être éliminées.

**7.2.3.** Les sections suivantes fournissent des indications sur la procédure à adopter, en fonction des données disponibles et des informations supplémentaires nécessaires. La section 7.3 présente les conditions d'utilisation des données de l'étude expérimentale préalable, y compris les données de validation. La section 7.4 évoque brièvement l'évaluation de l'incertitude uniquement à partir des sources individuelles d'incertitude. Cette évaluation peut être nécessaire pour toutes ou pour un petit nombre des sources identifiées, en fonction des données disponibles, elle sera donc également abordée dans les sections ultérieures. Les sections 7.5 à 7.9 décrivent l'évaluation de l'incertitude dans diverses circonstances. La section 7.5 s'applique lorsqu'on utilise des matériaux de référence en étroite adéquation. La section 7.6 concerne l'utilisation des données d'études interlaboratoires et la 7.7 celle des données de validation en interne. La 7.8 décrit des aspects particuliers concernant la méthode conventionnelle et la 7.9 envisage des méthodes ad-hoc. Les méthodes permettant de quantifier les composantes individuelles de l'incertitude, y compris les études expérimentales, la documentation et autres données, la modélisation et le jugement professionnel sont abordées plus en détails dans les sections 7.10 à 7.14. La section 7.15 aborde le traitement des biais connus dans l'estimation de l'incertitude.

### 7.3. Intérêt des études antérieures

**7.3.1.** Lorsque les estimations de l'incertitude sont fondées au moins partiellement sur des études antérieures des performances de la méthode, il est nécessaire de démontrer la validité de l'application des résultats de l'étude préalable. Typiquement cela consiste à :

- Démontrer qu'une fidélité comparable à la précédente peut être obtenue ;
- Démontrer que l'utilisation des données sur les biais obtenues précédemment est justifiée, typiquement par la détermination des biais sur les matériaux de référence pertinents (voir par exemple, Guide ISO 33 [H.8.]) à l'aide des études de dopage appropriées ou des performances satisfaisantes dans des programmes pertinents de compétences ou d'autres comparaisons entre laboratoires ;
- Assurer une performance continue dans le domaine du contrôle statistique comme le montrent les résultats réguliers du CQ sur l'échantillon et la mise en place de procédures efficaces d'assurance de qualité analytique.

**7.3.2.** Lorsque les conditions ci-dessus sont réunies et que la méthode est appliquée selon ses capacités et son champ d'application, il est normalement acceptable d'utiliser les données issues d'études antérieures (y compris des études de validation) pour l'estimation de l'incertitude dans le laboratoire en question.

### 7.4. Evaluer l'incertitude par la quantification des composantes individuelles de l'incertitude

**7.4.1.** Dans certains cas, en particulier lorsque les données sur les performances dont on dispose sont rares ou inexistantes, la procédure la plus adaptée peut être d'évaluer chaque composante de l'incertitude séparément.

**7.4.2.** La procédure générale utilisée pour combiner les composantes individuelles consiste à préparer un modèle quantitatif détaillé de la procédure expérimentale (cf. sections 5. et 6., spécialement 6.4), à évaluer les incertitudes types associées aux paramètres individuels introduits et à les combiner en utilisant la loi de propagation des incertitudes comme décrit dans la Section 8.

**7.4.3.** A des fins de clarté, les indications détaillées sur l'évaluation des contributions individuelles à l'aide de moyens expérimentaux ou autres sont reportées aux sections 7.10 à 7.14. Les exemples A1 à A3 dans l'Annexe A fournissent des illustrations détaillées de la procédure. Des conseils approfondis sur l'application de cette procédure sont également donnés dans le Guide ISO [H.2].

### 7.5. Matériaux de référence certifiés en étroite adéquation.

**7.5.1.** Les mesures sur des matériaux de référence certifiés font normalement partie de la validation ou de la revalidation de la méthode, constituant ainsi un contrôle efficace de la fiabilité de procédure globale de mesure par rapport à une référence pouvant être raccordée. Parce qu'elle fournit des informations sur l'effet combiné de nombreuses sources potentielles d'incertitude, cette procédure fournit d'excellentes données pour l'évaluation de l'incertitude. Des détails supplémentaires sont donnés dans la section 7.7.4.

REMARQUE : Le Guide ISO 33 [H.8] donne une description utile des matériaux de référence utilisés dans le contrôle des performances de la méthode.

### 7.6. Estimation de l'incertitude à l'aide de données issues d'études préalables interlaboratoires sur le développement et la validation de la méthode.

**7.6.1.** Une étude interlaboratoire menée dans le but de valider une méthode publiée, selon par exemple le protocole AOAC/IUPAC [H.9] ou la norme ISO 5725[H.10], est une source précieuse pour conforter une estimation de l'incertitude. Les données comprennent typiquement les estimations de l'écart-type de la reproductibilité,  $s_R$ , pour différents niveaux de réponse, une estimation linéaire de la dépendance de  $s_R$  vis à vis du niveau de réponse et peuvent inclure une estimation des biais fondée sur les études des MRC. Les modalités d'utilisation de ces données dépendent des facteurs pris en compte lors de la réalisation de l'étude. Au cours de l'étape d'examen citée plus haut (section 7.2), il est nécessaire d'identifier toutes les sources d'incertitude qui n'ont pas été incluses dans les données de l'étude interlaboratoire. Les sources qui doivent être particulièrement prises en considération sont :

L'échantillonnage : Les études réalisées interlaboratoires comprennent rarement l'étape d'échantillonnage. Si la méthode utilisée en interne fait appel à un sous-échantillonnage ou si le mesurande (voir Spécification) consiste à évaluer une propriété de masse sur un petit échantillon, les effets d'échantillonnage doivent être analysés et leurs effets inclus.

Pré-traitement : Dans la plupart des études, les échantillons sont homogénéisés et peuvent être de plus stabilisés, avant d'être répartis. Il peut être nécessaire d'analyser et d'ajouter les effets de procédures particulières de pré-traitement appliquées en interne.

Biais de la méthode : Le biais de la méthode est parfois examiné avant ou au cours de l'étude interlaboratoires, si possible par comparaison avec des méthodes ou des matériaux de référence. Lorsque le biais lui-même, l'incertitude des valeurs de

référence utilisées et la fidélité associée au contrôle du biais, sont faibles en comparaison de  $s_R$ , il est inutile de considérer plus avant l'incertitude due au biais. Dans le cas contraire elle devra être prise en compte.

Variation des conditions : Les laboratoires participant à une étude peuvent tendre vers les moyennes des variations permises des conditions expérimentales, ce qui conduit à une sous estimation de la gamme des résultats possibles dans le cadre de la définition de la méthode. Cependant lorsque de tels effets ont été analysés et ne se révèlent pas significatifs dans les limites maximales de leurs variations autorisées, il est inutile de les prendre en compte plus avant.

Modifications de la matrice de l'échantillon : L'incertitude résultant des compositions des matrices ou des teneurs des éléments qui interfèrent en dehors de la gamme couverte par l'étude devra être examinée.

**7.6.2.** Chaque source significative d'incertitude qui n'est pas couverte par les données de l'étude interlaboratoires doit être évaluée sous la forme d'une incertitude type et combinée avec l'écart-type de la reproductibilité  $s_R$  selon la méthode habituelle (section 8.)

**7.6.3.** Pour des méthodes utilisées dans leur domaine d'application spécifique, lorsque l'étape d'examen rapprochement a montré que toutes les sources identifiées avaient été incluses dans l'étude de validation ou lorsque les contributions d'autres sources résiduelles telles que celles discutées dans la section 7.6.1. se sont révélées négligeables, l'écart-type de la reproductibilité  $s_R$ , ajusté si nécessaire en fonction de la concentration, peut être utilisé comme incertitude type composée.

**7.6.4.** L'utilisation de cette procédure est illustrée dans l'exemple A6 (Annexe A).

## 7.7. Estimation de l'incertitude à l'aide des études de développement et de validation menées en interne

**7.7.1** Les études de développement et de validation réalisées en interne consistent principalement à déterminer les paramètres des performances de la méthode signalée dans la section 3.1.3. L'estimation de l'incertitude à partir de ces paramètres utilise :

- La meilleure estimation disponible de la fidélité globale ;
- La ou les meilleure(s) estimation(s) disponible(s) du biais global et de son incertitude ;
- La quantification de toutes les incertitudes associées aux effets dont les études sur les performances globales ci-dessus ne rendent pas compte.

### Etude de la fidélité

**7.7.2.** La fidélité doit être estimée dans la mesure du possible sur une période prolongée et doit être choisie pour permettre la variation naturelle de tous les facteurs affectant le résultat. Cela peut être obtenu à partir :

- De l'écart-type des résultats pour un échantillon typique analysé à plusieurs reprises sur une période donnée, par différents analystes et à l'aide de différents appareillages lorsque c'est possible (les résultats des mesures sur des échantillons soumis au contrôle CQ peuvent fournir cette information) ;
- De l'écart-type obtenu à partir d'analyses répliquées sur chaque échantillon parmi plusieurs.

REMARQUE : Les analyses répliquées doivent être réalisées à des temps réellement différents pour obtenir des estimations de la fidélité intermédiaire ; une réplication au sein du même lot ne fournit que des estimations sur la répétabilité .

- Des études expérimentales multifactorielles, analysées par ANOVA destinées à fournir des estimations distinctes de la variance pour chaque facteur.

**7.7.3.** Il faut noter que la fidélité varie souvent de manière significative avec le niveau de la réponse. Par exemple, l'écart-type observé augmente souvent significativement et systématiquement en fonction de la concentration de l'analyte. Dans ces cas là, l'estimation de l'incertitude doit être ajustée pour permettre l'application de la fidélité à un résultat particulier. Annexe E.4 donne des indications supplémentaires pour le traitement des contributions à l'incertitude qui dépendent de ce niveau.

### Etude du biais

**7.7.4.** Il est préférable d'estimer le biais global à l'aide de l'analyse répétée d'un MRC approprié en suivant la procédure complète de mesure. Une fois cela réalisé et si le biais se révèle insignifiant, l'incertitude associée à ce biais correspond simplement à la combinaison de l'incertitude type de la valeur du MRC avec l'écart-type associé au biais.

REMARQUE : Le biais estimé de cette façon associe le biais observé sur les performances du laboratoire avec tout autre biais intrinsèque à la méthode utilisée. Des considérations particulières peuvent entrer en jeu lorsque la méthode utilisée est conventionnelle ; voir section 7.8.1

Lorsque le matériau de référence n'est qu'approximativement représentatif des matériaux soumis au test, d'autres facteurs doivent être pris en considération, dont (si nécessaire) les différences de composition et d'homogénéité ; les matériaux de référence sont souvent plus homogènes que les échantillons à analyser. Les estimations fondées sur l'avis d'un professionnel doivent, si nécessaire, être utilisées pour attribuer ces incertitudes (voir section 7.14).

Tous les effets en rapport avec les différences de concentrations de l'analyte; par exemple il n'est pas rare de constater que les pertes dues à l'extraction

diffèrent selon que les concentrations de l'analyte sont faibles ou élevées.

**7.7.5.** Le biais pour une méthode à l'étude peut également être déterminé par la comparaison des résultats avec ceux d'une méthode de référence. Si les résultats montrent que le biais n'est pas statistiquement significatif, l'incertitude type est celle de la méthode de référence (si applicable ; voir section 7.8.1) combinée à l'incertitude type associée à la différence mesurée entre les méthodes. Cette dernière contribution à l'incertitude est donnée par l'écart-type utilisé pour décider si la différence est statistiquement significative, comme l'explique l'exemple ci-dessous.

Exemple :

Une méthode (méthode 1) permettant de déterminer la concentration en Sélénium est comparée à une méthode de référence (méthode 2). Les résultats (en mg kg<sup>-1</sup>) de chacune d'elles sont les suivants :

	$\bar{x}$	s	n
Méthode 1	5.40	1.47	5
Méthode 2	4.76	2.75	5

Les écarts-types sont regroupés pour donner un écart-type commun  $s_c$  :

$$s_c = \sqrt{\frac{1.47^2 \times (5-1) + 2.75^2 \times (5-1)}{5+5-2}} = 2.205$$

et une valeur correspondante t :

$$t = \frac{(5.40 - 4.76)}{2.205 \sqrt{\left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = \frac{0.64}{1.4} = 0.46$$

$t_{crit}$  est égal à 2,3 pour 8 degrés de liberté, si bien qu'il n'y a pas de différence significative entre les moyennes des résultats fournis par les deux méthodes. Cependant, la différence (0.64) est comparée avec l'écart-type qui est de 1,4. ci-dessus. Cette valeur de 1,4 est l'écart-type associé à la différence et de ce fait représente la contribution en rapport avec l'incertitude associée au biais mesuré.

**7.7.6.** Le biais global peut également être estimé par l'addition d'analyte à un matériau préalablement étudié. Les mêmes considérations que celles appliquées aux matériaux de référence (ci-dessus) sont ici valables. De plus, les comportements différents du matériau ajouté et du matériau natif vis à vis de l'échantillon doivent être pris en compte comme il se doit. Une telle prise en compte peut être fondée sur :

- Les études de la distribution du biais observée pour une gamme de matrices et de teneurs d'analyte ajouté ;
- La comparaison du résultat obtenu avec un matériau de référence avec celui du même matériau de référence mais dopé avec l'analyte ;
- L'avis porté sur la base de matériaux spécifiques ayant des comportements extrêmes connus. Par exemple le tissu d'huître, un tissu marin de référence habituel, est bien connu pour sa tendance à co-précipiter certains éléments contenant des sels de calcium lors de sa digestion et peut donc fournir une estimation du « pire cas » de rendement sur laquelle une évaluation de l'incertitude peut être fondée (par exemple en traitant le pire cas comme un extrême d'une distribution rectangulaire ou triangulaire) ;

Avis fondé sur une expérience antérieure.

**7.7.7.** Le biais peut également être estimé par comparaison d'une méthode particulière avec une valeur déterminée par la méthode des ajouts d'étalons, dans laquelle des quantités connues d'analyte sont ajoutées au matériau testé et la concentration correcte de l'analyte déduite par extrapolation. L'incertitude associée au biais est alors normalement dominée par les incertitudes associées à l'extrapolation, combinées (si nécessaire) avec les contributions significatives des étapes de préparation et d'addition de la solution mère.

REMARQUE : Pour être directement applicable, les ajouts doivent être pratiqués sur l'échantillon original, plutôt que sur un extrait préparé.

**7.7.8.** En général, le Guide ISO exige que les corrections soient appliquées pour tous les effets systématiques identifiés et significatifs. Lorsqu'une correction est appliquée pour tenir compte d'un biais global significatif, l'incertitude associée à ce biais est estimée comme le décrit le paragraphe 7.7.5. dans le cas d'un biais insignifiant.

**7.7.9.** Si le biais est significatif mais est cependant négligé pour des raisons pratiques, des contrôles supplémentaires s'imposent (voir section 7.15.).

**Facteurs additionnels**

**7.7.10.** Les effets des autres facteurs résiduels doivent être estimés séparément, soit en faisant varier expérimentalement soit en émettant un avis fondé sur une théorie établie. L'incertitude associée à de tels facteurs doit être estimée, enregistrée et combinée avec d'autres contributions selon la procédure habituelle.

**7.7.11.** Lorsque l'effet de ces facteurs résiduels s'avère négligeable par rapport à la fidélité de l'étude (c'est à dire statistiquement insignifiant), il est recommandé que soit associée à ce facteur une contribution d'incertitude égale à l'écart-type associé au test de signification pertinent.

EXEMPLE :

L'effet d'une variation autorisée d'une heure de la durée d'extraction est analysé à l'aide d'un test-t sur cinq déterminations chacune étant pratiquée sur le même échantillon, pour une durée d'extraction normale et réduite d'une heure. Les moyennes et les écarts-types (en mg l<sup>-1</sup>) étaient : durée type : moyenne 1.8, écart-type 0.21 ; durée alternative : moyenne 1.7, écart-type 0.17. Un test-t utilise la variance commune de :

$$\frac{(5-1) \times 0.21^2 + (5-1) \times 0.17^2}{(5-1) + (5-1)} = 0.037$$

pour obtenir :

$$t = \frac{(1.8-1.7)}{\sqrt{0.037 \times \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = 0.82$$

Ce résultat n'est pas significatif comparé à  $t_{crit} = 2.3$ . Mais il faut noter que la différence (0.1) est comparée à un écart-type calculé de  $\sqrt{0.037 \times (1/5 + 1/5)} = 0.12$ . Cette valeur est la contribution à l'incertitude associée à l'effet de la variation autorisée sur la durée d'extraction.

7.7.12. Lorsqu'un effet détecté est statistiquement significatif, mais reste suffisamment faible pour être négligé en pratique, les dispositions de la section 7.15 s'appliquent.

## 7.8. Evaluation de l'incertitude pour les méthodes conventionnelles

7.8.1. Une « méthode conventionnelle » est une méthode reconnue comme permettant de réaliser une mesure comparative dans un domaine particulier d'application, lorsque le mesurande dépend de façon caractéristique de la méthode utilisée. De ce fait, la méthode définit le mesurande. Des exemples en sont les méthodes appliquées aux métaux relarguables des céramiques et aux fibres alimentaires dans l'alimentation (voir aussi la section 5.2 et l'exemple A5).

7.8.2. Lorsqu'une telle méthode est utilisée dans les limites de son domaine d'application, le biais associé à cette méthode est défini comme égal à zéro. Dans de telles circonstances, l'estimation du biais doit se rapporter uniquement aux performances du laboratoire et ne doit pas prendre en compte un biais supplémentaire inhérent à la méthode. Les implications en sont les suivantes.

7.8.3. Les investigations sur le matériau de référence visant soit à mettre en évidence un biais négligeable soit à mesurer un biais, doivent faire appel à des matériaux de référence certifiés par une méthode spéciale, ou pour lesquels on dispose d'une valeur obtenue par une méthode particulière est disponible pour comparer.

7.8.4. Lorsque les matériaux de référence ainsi caractérisés n'existent pas, le contrôle global du biais est associé au contrôle des paramètres de la méthode affectant le résultat ; typiquement de tels facteurs sont les temps, les températures, les masses, les volumes etc. L'incertitude associée à ces données doit être évaluée en conséquence, qu'elle soit négligeable ou quantifiée (voir exemple A6).

7.8.5. Les méthodes conventionnelles sont normalement l'objet d'études interlaboratoires et de ce fait l'incertitude peut être évaluée comme cela est décrit dans la section 7.6.

## 7.9. Evaluation de l'incertitude pour les méthodes ad-hoc

7.9.1. Les méthodes ad-hoc sont des méthodes établies pour réaliser des études à court terme ou pour une analyse limitée des matériaux étudiés. De telles méthodes reposent typiquement sur des méthodes normalisées ou bien établies au sein du laboratoire, mais elles ont subi des adaptations substantielles (par exemple pour étudier un analyte différent) et ne

nécessitent donc pas d'études formalisées de validation pour le matériau particulier en question.

7.9.2. Dans la mesure où l'effort investi pour établir l'incertitude en cause sera limité, il est nécessaire de se fier en grande partie aux performances connues des systèmes apparentés ou à d'éléments de ces systèmes. L'estimation de l'incertitude doit donc se fonder sur une performance connue d'un ou de système(s) apparenté(s). Ces informations sur les performances doivent être étayées par toute étude nécessaire en mesure de prouver leur pertinence. Les recommandations suivantes supposent qu'un tel système apparenté existe et qu'il ait été suffisamment examiné pour obtenir une estimation fiable de l'incertitude ou que la méthode consiste en des éléments issus d'autres méthodes et que l'incertitude dans ces éléments a été préalablement établie.

7.9.3. Au minimum, il est essentiel qu'une estimation du biais global et qu'une indication de la fidélité soient disponibles pour la méthode en question. Le biais sera au mieux mesuré par rapport à un matériau de référence, mais en pratique sera le plus souvent évalué à partir de la récupération de l'ajout dosé. Les considérations de la section 7.7.4. seront alors appliquées, à l'exception près que les récupérations de l'ajout dosé devront être comparées à celles observées dans le système similaire pour établir la concordance des études antérieures avec la méthode ad-hoc en question. Le biais global observé pour la méthode ad-hoc, sur les matériaux objets du test, doit être comparable à celui observé avec le système similaire, dans les limites des exigences de l'étude.

7.9.4. Une expérience de fidélité minimum consiste à faire une analyse dupliquée. Il est toutefois recommandé de réaliser autant de répliques que possible. La fidélité doit être comparée à celle du système apparenté ; l'écart-type de la méthode ad-hoc doit être comparable.

REMARQUE : Il est recommandé de fonder la comparaison sur l'examen des données. Des tests de signification statistique (par exemple un test F) ne seront en général pas fiables pour un petit nombre de répliques et risquent de mener à la conclusion selon laquelle il n'y a pas de « différence significative » simplement à cause de la faible puissance du test.

7.9.5. Lorsque les conditions ci-dessus sont remplies sans équivoque, l'estimation de l'incertitude pour un système apparenté peut être directement appliquée aux résultats obtenus par la méthode ad-hoc, en faisant tous les ajustements appropriés en fonction de la concentration ou de tous les autres facteurs connus.

## 7.10. Quantification de chaque composante individuelle

7.10.1. Il faut presque toujours envisager certaines sources d'incertitude séparément. Dans certains cas, cela ne concerne qu'un petit nombre de sources ; dans d'autres en particulier lorsque les données sur les



performances de la méthode sont rares ou inexistantes, chaque source doit être étudiée séparément (voir exemples 1, 2 et 3 dans l'Annexe A pour illustrations). Il y a plusieurs méthodes générales pour établir les composantes individuelles de l'incertitude :

- Variation expérimentale des variables en entrée ;
- A partir des données établies obtenues sur les certificats de mesure et d'étalonnage ;
- En modélisant à partir de principes théoriques ;
- En s'appuyant sur un avis fondé sur l'expérience ou par une modélisation des hypothèses.

Ces différentes méthodes sont brièvement discutées ci-dessous.

### 7.11 Estimation expérimentale des contributions individuelles à l'incertitude

**7.11.1.** Il est parfois possible et pratique d'obtenir les estimations des contributions à l'incertitude à partir d'études expérimentales spécifiques de certains paramètres individuels.

**7.11.2.** L'incertitude type résultant d'effets aléatoires est souvent mesurée à partir d'essais de répétabilité et est quantifiée par l'écart-type des valeurs mesurées. En pratique, environ quinze répétitions au plus sont normalement suffisantes, à moins qu'une grande fidélité soit nécessaire.

**7.11.3.** D'autres expériences typiques comprennent :

- L'étude de l'effet d'une variation d'un seul paramètre sur le résultat. Cela convient particulièrement bien dans le cas de paramètres continus, contrôlables, indépendants d'autres effets, comme le temps ou la température. La vitesse de modification du résultat en fonction de celle du paramètre peut être obtenue à partir de données expérimentales. Elle est ensuite directement combinée avec l'incertitude du paramètre dans le but d'obtenir la contribution utile à l'incertitude.

**REMARQUE :** La modification du paramètre doit être suffisante pour modifier substantiellement le résultat au regard de la fidélité fournie par l'étude (par exemple cinq fois l'écart-type des mesures répétées).

- Des études de robustesse qui servent à analyser systématiquement l'influence de modifications modérées du paramètre. Elles sont particulièrement adaptées à l'identification rapide d'effets significatifs et sont couramment utilisées comme méthode d'optimisation. La méthode peut être appliquée aux cas d'effets discrets, comme une modification de la matrice ou des modifications limitées de la configuration de l'appareillage qui ont des effets imprévisibles sur le résultat. Si un facteur est identifié comme significatif, il est normalement nécessaire de mener plus loin l'étude. S'il est insignifiant, l'incertitude associée (au moins pour une première évaluation) est celle obtenue par l'étude de robustesse.
- Des protocoles expérimentaux multifactoriels systématiques servant à estimer les effets du facteur et

leurs interactions. De telles études sont particulièrement utiles lorsqu'une variable catégorielle est en cause. Une variable catégorielle est une variable dans laquelle la valeur de la variable n'est pas proportionnée à l'effet ; le nombre des laboratoires dans une étude, le nom des analystes ou les types d'échantillons sont des exemples de variables catégorielles. Par exemple, l'effet de changements dans le type de la matrice (à l'intérieur d'un domaine d'application fixé de la méthode) pourrait être estimé à partir d'études de rendement réalisées dans une étude répliquée sur plusieurs matrices. Une analyse de variance fournirait les composantes de la variance intra et inter-matrices pour le rendement analytique observé. La composante inter-matrices de la variance fournirait une incertitude type associée à la variation de la matrice.

### 7.12. Estimation fondée sur d'autres résultats ou données.

**7.12.1.** Il est souvent possible d'estimer quelques-unes des incertitudes types en utilisant toute information pertinente sur l'incertitude de la grandeur concernée. Les paragraphes suivants suggèrent quelques sources d'information.

#### 7.12.2. Campagnes d'essais d'aptitude

Les résultats de la participation d'un laboratoire à des campagnes d'essais d'aptitude peuvent être utilisés comme un contrôle de l'incertitude évaluée, puisque l'incertitude devrait être compatible avec l'étendue des résultats obtenus par ce laboratoire au cours d'un certain nombre de campagnes d'évaluation des compétences. De plus, dans le cas particulier où

- Les compositions des échantillons utilisés dans le schéma couvrent la totalité de la gamme analysée en routine :

- Les valeurs fixées dans chaque campagne peuvent être raccordées à des valeurs de références appropriées, et
- L'incertitude de la valeur fixée est faible par rapport à l'étendue observée des résultats.

La dispersion des différences entre les valeurs rapportées et les valeurs assignées obtenues au cours des campagnes répétées fournit alors une base permettant une estimation correcte de l'incertitude résultant de ces éléments de la procédure de mesure qui font partie du domaine du schéma. Par exemple, pour un schéma opérant sur des teneurs similaires de matériaux et d'analyte, l'écart-type des différences devrait donner l'incertitude type.

Bien sur, une déviation systématique par rapport aux valeurs assignées pouvant être raccordées et toutes les autres sources d'incertitude (telles celles notées dans la section 7.6.1.) doivent également être prises en compte.

**7.12.3. Données de l'assurance qualité (AQ).** Comme indiqué précédemment, il est nécessaire de s'assurer que les critères de qualité prévus dans les procédures normalisées appliquées sont satisfaits et que les

mesures sur les échantillons d'AQ prouvent que ces critères sont toujours appliqués. Lorsque des matériaux de référence sont utilisés dans les contrôles d'AQ, la section 7.5 montre comment les données peuvent être utilisées pour évaluer l'incertitude. Lorsqu'un autre matériau stable est utilisé, les données AQ fournissent une estimation de la fidélité intermédiaire (section 7.7.2.). Les données d'AQ permettent également un contrôle continu de la valeur fournie de l'incertitude. Il est clair que l'incertitude composée résultant des effets aléatoires ne peut pas être inférieure à l'écart-type des mesures de l'AQ.

**7.12.4. Informations du fournisseur.** Pour de nombreuses sources d'incertitude, les certificats d'étalonnage ou les catalogues des fournisseurs peuvent fournir des informations. Par exemple, la tolérance d'un élément particulier de verrerie volumétrique peut être obtenue dans le catalogue du fabricant ou un certificat d'étalonnage avant son utilisation.

### 7.13. Modélisation à partir de principes théoriques

**7.13.1.** Dans de nombreux cas, une théorie physique bien établie fournit de bons modèles des effets affectant le résultat. Par exemple, les effets de la température sur les volumes et les densités sont bien connus. Dans de tels cas, les incertitudes peuvent être calculées ou estimées d'après le type de la relation à l'aide des méthodes de propagation de l'incertitude décrites dans la section 8.

**7.13.2.** Dans d'autres circonstances, il peut être nécessaire d'utiliser des modèles théoriques approximatifs combinés à des données expérimentales. Par exemple, lorsque la mesure d'un analyte dépend de la formation de dérivés au cours du temps, il peut être nécessaire d'évaluer les incertitudes associées à la chronologie du phénomène. On y parvient en faisant simplement varier le temps écoulé. Cependant, il peut être préférable d'établir un modèle approximatif de la vitesse du phénomène à partir d'études expérimentales limitées de cinétique de la formation de dérivés pour des valeurs proches des concentrations intéressantes et d'évaluer l'incertitude à partir de la vitesse prévue d'apparition des modifications à un temps donné.

### 7.14. Estimation fondée sur un avis

**7.14.1.** L'évaluation de l'incertitude n'est ni un travail de routine ni une activité purement mathématique ; elle dépend d'une connaissance détaillée de la nature du mesurande et de la méthode et de la procédure de mesure utilisées. La qualité et l'utilité de l'incertitude attachées au résultat d'une mesure dépendent donc en dernière instance des capacités des personnes qui participent à l'assignation de la valeur, à comprendre, à analyser de façon critique et à se montrer intègres.

**7.14.2.** La plupart des distributions des données peuvent être interprétées en minorant la probabilité d'observer des données aux marges de la distribution plutôt qu'en son centre. La quantification de ces distributions et de leur écart-type associé est obtenue en procédant à des mesures répétées.

**7.14.3.** Cependant, d'autres évaluations des intervalles peuvent être nécessaires dans les cas où des mesures répétées ne peuvent être réalisées ou ne fournissent pas une mesure représentative d'un composant particulier de l'incertitude.

**7.14.4.** Il y a de nombreuses situations en chimie analytique dans lesquelles ces dernières conditions prévalent et où il faut donner un avis. Par exemple :

- Une évaluation du rendement et de son incertitude associée ne peut être réalisée pour chaque échantillon distinct. L'évaluation sera donc plutôt faite sur des classes d'échantillons (par exemple groupés par types de matrice) et appliquée à tous les échantillons d'un même type. Le degré de similitude étant lui-même une inconnue, cette déduction (du type de la matrice à un échantillon spécifique) est associée à un élément supplémentaire d'incertitude qui ne peut pas être interprété en terme de fréquence.

- Le modèle de la mesure tel qu'il est défini par la spécification de la procédure analytique est utilisé pour convertir la grandeur mesurée en la valeur du mesurande (résultat analytique). Ce modèle est – comme tous les modèles en science – sujet à des incertitudes. On suppose simplement que le comportement de la nature suit le modèle spécifique, mais cette supposition n'est jamais absolument sûre.

- L'utilisation de matériaux de référence est fortement encouragée, mais il subsiste une incertitude concernant non seulement la valeur vraie, mais également l'utilité d'un matériau de référence particulier pour l'analyse d'un échantillon spécifique. Il convient de donner un avis pour fixer le degré de similitude raisonnable entre la nature d'une substance considérée comme étalon et celle d'échantillons dans une situation particulière.

- Une autre source d'incertitude naît d'une définition insuffisante du mesurande dans la procédure. Considérez la détermination des « substances oxydables par le permanganate », elle désigne sûrement des substances différentes selon que l'analyse concerne l'eau du sol ou des eaux municipales usées. Des facteurs comme la température d'oxydation, mais aussi des effets chimiques tels que la composition ou l'interférence de la matrice peuvent avoir une influence sur la spécification.

- Une pratique habituelle en chimie analytique fait appel aux ajouts dosés avec une seule substance, comme un analogue structural proche ou isotopomère, que l'on utilise pour évaluer soit le rendement de la substance native en question, soit même celui d'une classe complète de composants. De toute évidence l'évaluation de l'incertitude peut être évaluée expérimentalement, pourvu que l'analyste soit prêt à étudier le rendement pour toutes les concentrations et proportions du mesurande par rapport à l'ajout dosé et

pour toutes les matrices « pertinentes ». Mais l'expérimentation fréquemment omise est remplacée par un avis sur :

- la relation entre le rendement du mesurande et de la concentration ;
- la relation des rendements des ajouts dosés avec la concentration ;
- la relation des rendements avec le (sous) type de matrice ;
- l'identité des modes de liaison de l'analyte et des substances dopées.

**7.14.5.** Un avis de ce type n'est pas fondé sur des résultats expérimentaux immédiats, mais plutôt sur une opinion subjective (personnelle), une expression qui est ici synonyme de « niveau de croyance », de « probabilité intuitive » et de « crédibilité » [H.11]. On suppose également qu'un degré de croyance n'est pas fondé sur un jugement hâtif, mais sur un jugement de probabilité mature et réfléchi.

**7.14.6.** Bien que l'on sache que les opinions subjectives varient d'une personne à l'autre et même d'un moment à l'autre, elles ne sont pas arbitraires dans la mesure où elles sont influencées par le sens commun, les connaissances spécialisées et les expériences et observations antérieures.

**7.14.7.** Ces caractéristiques peuvent paraître désavantageuses mais elles ne conduisent pas concrètement à des estimations plus mauvaises que celles obtenues par des mesures répétées. C'est particulièrement vrai lorsque la variabilité réelle, vécue, des conditions expérimentales ne peuvent être simulées et que la variabilité résultante qui affecte les données ne fournit donc pas un tableau réaliste.

**7.14.8.** Un problème typique de cette nature se manifeste lorsque la variabilité à long terme doit être évaluée en l'absence de données d'études interlaboratoires. Un scientifique qui exclut l'éventualité de substituer l'opinion subjective à une probabilité réellement mesurée (lorsqu'elle est

disponible) ignore sans doute des contributions importantes à l'incertitude composée et se comporte en définitive de façon moins objective que celui qui se fie aux probabilités intuitives.

**7.14.9.** Dans le but d'estimer les incertitudes composées deux aspects des estimations du degré de croyance sont essentiels à l'estimation :

le degré de croyance est considéré comme une valeur à type d'intervalle, c'est dire que lui sont affectées une limite supérieure et inférieure comme dans la distribution classique d'une probabilité ; les mêmes règles de calcul sont appliquées pour combiner les contributions du « degré de croyance » d'une incertitude à une incertitude composée qu'à la déduction de l'écart-type par d'autres méthodes.

### 7.15. Signification du biais

**7.15.1.** Le Guide ISO exige en général que les corrections soient appliquées pour tous les effets systématiques significatifs identifiés.

**7.15.2.** Pour décider si un biais connu peut raisonnablement être négligé, la démarche suivante est recommandée :

- i) Estimer l'incertitude composée sans considérer le biais en cause ;
- ii) Comparer le biais à l'incertitude composée ;
- iii) Lorsque le biais comparé à l'incertitude composée n'est pas significatif, il peut être négligé ;
- iv) Lorsque le biais comparé à l'incertitude composée est significatif, une mesure supplémentaire s'impose. Les mesures appropriées peuvent être :
  - Eliminer ou corriger le biais, en prêtant l'attention voulue à l'incertitude de la correction ;
  - Ajouter le biais observé et son incertitude dans le compte rendu du résultat.

**REMARQUE :** Lorsque par convention un biais connu n'est pas corrigé, la méthode doit être qualifiée de conventionnelle (voir section 7.8).

## 8. Etape 4. Calculer l'Incertitude Composée

### 8.1. Incertitudes types

**8.1.1.** Avant d'être composées, toutes les contributions à l'incertitude doivent être exprimées sous forme d'incertitudes types, c'est-à-dire écarts types. Cela peut faire appel à la conversion à partir d'une autre mesure de dispersion. Les règles suivantes donnent quelques indications pour convertir un composant de l'incertitude en écart-type.

**8.1.2.** Lorsque la composante de l'incertitude a été évaluée expérimentalement à partir de la dispersion de mesures répétées, elle peut être exprimée facilement sous forme d'un écart-type. Pour ce qui concerne la contribution à l'incertitude de mesures uniques, l'incertitude type est simplement l'écart-type observé ; pour les résultats soumis au calcul de la moyenne, on utilise l'écart-type de la moyenne.

**8.1.3.** Lorsque l'estimation d'une incertitude est déduite de résultats et de données antérieurs, elle peut être déjà exprimée sous forme d'écart-type. Cependant, lorsqu'un intervalle de confiance est donné avec un niveau de confiance, (sous la forme de  $\pm a$  à p%) il faut alors diviser la valeur  $a$  par la valeur du pourcentage approprié de la distribution normale pour le niveau de confiance donné afin de calculer l'écart-type.

EXEMPLE :

Une spécification établit que la fidélité de lecture d'une balance est égale à  $\pm 0.2$  mg avec un intervalle de confiance de 95 %. A partir des tables de valeurs de pourcentage pour une distribution normale, un intervalle de confiance de 95 % est calculé à l'aide d'une valeur de  $1.96\sigma$ . Ce chiffre permet d'obtenir une incertitude type de  $(0.2/1.96) \approx 0.1$ .

**8.1.4.** Si les limites de  $\pm a$  sont données sans niveau de confiance et s'il existe des raisons de penser que des valeurs extrêmes sont probables, il convient normalement de supposer que la distribution est rectangulaire, avec un écart-type de  $a/\sqrt{3}$  (voir Annexe E).

EXEMPLE :

La tolérance d'une fiole volumétrique de Classe A de 10 ml est certifiée à  $\pm 0.2$  ml. L'incertitude type est de  $0.2/\sqrt{3} \approx 0.12$  ml.

**8.1.5.** Si les limites de  $\pm a$  sont données sans intervalle de confiance, mais s'il y a des raisons de supposer que des valeurs extrêmes sont improbables, il convient normalement de supposer que la distribution est triangulaire, avec un écart-type de  $a/\sqrt{6}$  (voir Annexe E).

EXEMPLE :

La classe d'une fiole volumétrique de Classe A de 10 ml est certifiée à  $\pm 0.2$  ml, mais des contrôles de routine en interne montrent que les valeurs extrêmes sont rares. L'écart-type est  $0.2/\sqrt{6} \approx 0.08$  ml.

**8.1.6.** Lorsqu'une estimation doit être réalisée sur la base d'un avis, il est possible d'estimer directement la

composante sous la forme d'un écart-type. Si cela n'est pas possible il faut faire une estimation de l'écart maximal susceptible de se produire en pratique dans les limites du raisonnable (en excluant les simples erreurs). Si l'on considère qu'une valeur plus faible est beaucoup plus probable, cette estimation doit être traitée comme représentative d'une distribution triangulaire. S'il n'y a pas d'arguments faisant penser qu'une erreur faible est plus probable qu'une erreur importante, l'estimation doit être traitée comme caractéristique d'une distribution rectangulaire.

**8.1.7.** Les facteurs de conversion pour les fonctions de distribution les plus fréquemment utilisées sont donnés dans l'Annexe E.1.

### 8.2. Incertitude type composée

**8.2.1.** Après avoir estimé les composantes individuelles ou groupées de l'incertitude et les avoir exprimées sous forme d'incertitudes, dans l'étape suivante il faut calculer l'incertitude type composée en utilisant l'une des procédures décrites ci-dessous.

**8.2.2.** La relation générale entre l'incertitude type composée  $u_c(y)$  d'une valeur  $y$  et l'incertitude des paramètres indépendants  $x_1, x_2, x_n$  dont elle dépend est :

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2}^*$$

où  $y(x_1, x_2, \dots)$  est une fonction de plusieurs paramètres  $x_1, x_2, \dots$ ,  $c_i$  est un coefficient de sensibilité évalué comme étant  $c_i = \partial y / \partial x_i$ , la différentielle partielle de  $y$  par rapport à  $x_i$  et  $u(y, x_i)$  caractérise l'incertitude sur  $y$  résultant de l'incertitude en  $x_i$ . La contribution propre à chaque variable  $u(y, x_i)$  est simplement le carré de l'incertitude associée exprimée sous forme de l'écart-type multiplié par le carré du coefficient de sensibilité approprié. Ces coefficients de sensibilité décrivent comment la valeur de  $y$  varie en fonction des variations des paramètres  $x_1, x_2$  etc.

REMARQUE : Les coefficients de sensibilité peuvent être également évalués directement à l'aide d'une expérience ; cette approche est particulièrement utile lorsqu'il n'existe aucune description mathématique de la relation.

**8.2.3.** Lorsque les variables ne sont pas indépendantes, la relation est plus complexe :

$$u(y(x_i, x_k)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{\substack{i, k=1, n \\ i \neq k}} c_i c_k \cdot u(x_i, x_k)}$$

où  $u(x_i, x_k)$  est la covariance entre  $x_i$  et  $x_k$  et  $c_i$  et  $c_k$  sont les coefficients de sensibilité comme décrit et évalué dans 8.2.2. La covariance est reliée au coefficient de corrélation  $r_{ik}$  par :

\* Le Guide ISO utilise la forme réduite  $u_i(y)$  à la place de  $u(y, x_i)$

$$u(x_i, x_k) = u(x_i) \cdot u(x_k) \cdot r_{ik}$$

où  $-1 \leq r_{ik} \leq 1$ .

**8.2.4.** Ces procédures générales sont applicables, si les incertitudes concernent un seul paramètre, des groupes de paramètres ou la méthode dans sa globalité. Cependant, lorsqu'une contribution à l'incertitude est associée à la procédure globale, elle est habituellement exprimée par son effet sur le résultat final. Dans de tels cas, ou lorsque l'incertitude d'un paramètre est directement exprimée selon les termes de son effet sur y, le coefficient de sensibilité  $\partial y / \partial x_i$  est égal à 1.0.

EXEMPLE :

Un résultat de 22 mg l<sup>-1</sup> est affecté d'un écart-type mesuré 4.1 mg l<sup>-1</sup>. L'incertitude type u(y) associée à la fidélité dans ces conditions est 4.1 mg l<sup>-1</sup>. Le modèle implicite de cette mesure, en négligeant d'autres facteurs pour la clarté, est :

$$y = (\text{Résultat calculé}) + \epsilon$$

où  $\epsilon$  représente l'effet de la variation aléatoire dans les conditions de la mesure.  $\partial y / \partial \epsilon$  est donc 1.0

**8.2.5.** Exception faite du cas décrit ci-dessus lorsque le coefficient de sensibilité est égal à un, et des cas particuliers exposés dans la Règle 1 et la Règle 2 ci-dessous, on doit utiliser la procédure générale nécessitant le calcul des différentielles partielles ou de leur équivalent numérique. L'Annexe E donne les détails d'une méthode numérique, suggérée par Kragten, [H.12], qui fait un usage efficace d'un logiciel permettant de calculer l'incertitude type composée à partir des incertitudes types sur lesquelles opère un modèle connu de mesure. Il est recommandé d'utiliser cette méthode ou une autre méthode informatique appropriée, pour tous les cas à l'exclusion des plus simples.

**8.2.6.** Dans certains cas, les expressions de combinaison des incertitudes se réduisent à des formes plus simples. Deux règles simples permettant de combiner les incertitudes types sont données ici.

Règle 1

Pour les modèles impliquant uniquement une somme ou une différence de grandeurs, par exemple  $y = (p + q + r + \dots)$ , l'incertitude type composée  $u_c(y)$  est donnée par :

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots}$$

Règle 2

Pour les modèles impliquant uniquement un produit ou un quotient par exemple :  $y = (p \times q \times r \times \dots)$  ou  $y = p / (q \times r \times \dots)$ , l'incertitude type composée  $u_c(y)$  est donnée par :

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots}$$

où  $u(p)/p$  etc. sont les incertitudes des paramètres, exprimées sous forme écarts types relatifs.

REMARQUE : La soustraction est traitée comme l'addition et la multiplication comme la division.

**8.2.7.** Afin de combiner les composantes de l'incertitude, il est plus pratique de décomposer le modèle mathématique originel en expressions

comprenant uniquement les opérations concernées par les règles ci-dessus. Par exemple l'expression :

$$(o + p) / (q + r)$$

devrait être décomposée en deux éléments  $(o + p)$  et  $(q + r)$ . Les incertitudes intermédiaires pour chacune d'entre elles peuvent alors être calculées par la règle 1 ci-dessus ; ces incertitudes intermédiaires peuvent être composées selon la règle 2 pour donner l'incertitude type.

**8.2.8.** Les exemples suivants illustrent l'utilisation des règles ci-dessus :

EXEMPLE 1 :

$y = (p - q + r)$ . Les valeurs sont  $p = 5.02$ ,  $q = 6.45$  et  $r = 9.04$  avec les incertitudes types  $u(p) = 0.13$ ,  $u(q) = 0.05$  et  $u(r) = 0.22$ .

$$y = 5.02 - 6.45 + 9.04 = 7.61$$

$$u(y) = \sqrt{0.13^2 + 0.05^2 + 0.22^2} = 0.26$$

EXEMPLE 2 :

$y = (op/qr)$ . Les valeurs sont  $o = 2.46$ ,  $p = 4.32$ ,  $q = 6.38$  et  $r = 2.99$ , avec des incertitudes types de  $u(o) = 0.02$ ,  $u(p) = 0.13$ ,  $u(q) = 0.11$  et  $u(r) = 0.07$ .

$$y = (2.46 \times 4.32) / (6.38 \times 2.99) = 0.56$$

$$u(y) = 0.56 \times \sqrt{\left(\frac{0.02}{2.46}\right)^2 + \left(\frac{0.13}{4.32}\right)^2 + \left(\frac{0.11}{6.38}\right)^2 + \left(\frac{0.07}{2.99}\right)^2}$$

$$\Rightarrow u(y) = 0.56 \times 0.043 = 0.024$$

**8.2.9.** Dans de nombreuses circonstances l'importance des incertitudes varie avec le niveau de l'analyte. Par exemple, les incertitudes sur le rendement peuvent être plus faibles pour des quantités élevées de matériau ou les signaux spectroscopiques peuvent varier de façon aléatoire le long d'une échelle approximativement proportionnelle à l'intensité (coefficient de variation constant). Dans ces cas là, il est important de prendre en compte les variations de l'incertitude type composée en fonction de la teneur d'analyte.

Les démarches comprennent le fait de :

- Restreindre la procédure spécifiée ou l'estimation de l'incertitude à une gamme limitée de concentrations de l'analyte ;
- Fournir une estimation de l'incertitude sous la forme d'un écart-type relatif ;
- Calculer explicitement la dépendance et recalculer l'incertitude pour un résultat donné.

L'Annexe E4 donne des informations complémentaires sur cette démarche.

**8.3. Incertitude élargie**

**8.3.1.** Le stade final consiste à multiplier l'incertitude type composée par le facteur d'élargissement choisi de manière à obtenir une incertitude élargie. L'incertitude élargie est nécessaire à l'obtention d'un intervalle

susceptible d'inclure une fraction importante de la distribution des valeurs pouvant raisonnablement être attribuées au mesurande.

**8.3.2.** Le choix d'une valeur du facteur d'élargissement  $k$ , suppose la prise en compte d'un certain nombre d'éléments incluant :

- Le niveau de confiance requise ;
- Toute connaissance des distributions sous-jacentes ;
- Toute connaissance du nombre des valeurs utilisées pour estimer les effets aléatoires (voir 8.3.3 ci-dessous).

**8.3.3.** Dans la plupart des cas il est recommandé de fixer la valeur  $k$  à 2.

Cependant, cette valeur de  $k$  peut être insuffisante lorsque l'incertitude composée est fondée sur des observations statistiques dont le nombre des degrés de liberté est assez faible (moins de six environ). Le choix de  $k$  dépend alors du nombre effectif de degrés de liberté.

**8.3.4.** Lorsque l'incertitude type composée est dominée par une contribution unique avec des degrés de liberté inférieurs à six, il est recommandé que  $k$  soit fixé à un niveau égal à la valeur bilatérale d'un test  $t$  de Student pour le nombre de degrés de liberté associés à cette contribution et pour le niveau de confiance requis (normalement 95 %). La table 1 fournit une courte liste des valeurs de  $t$ .

EXEMPLE :

Une incertitude type composée pour une opération de pesage est élaborée à partir des contributions  $u_{\text{cal}} = 0.01$  mg résultant de l'incertitude de l'étalonnage et  $s_{\text{obs}} = 0.08$  mg est fondé sur l'écart-type calculé à partir de cinq observations répétées. L'incertitude type composée  $u_c$  est égale à  $\sqrt{0.01^2 + 0.08^2} = 0.081$  mg. Elle est clairement dominée par la contribution de la répétabilité  $s_{\text{obs}}$ , qui découle de cinq observations, donnant  $5 - 1 = 4$  degrés de liberté.  $k$  est comme indiqué calculé selon le test  $t$  de Student. La valeur bilatérale de  $t$  pour quatre degrés de liberté et une confiance de 95 % est, selon les tableaux, 2.8 ;  $k$  est donc fixé à 2.8 et l'incertitude élargie  $U = 2.8 \times 0.081 = 0.23$  mg.

**8.3.5.** Le Guide [H.2] donne des indications supplémentaires sur le choix de  $k$  lorsqu'un petit nombre de mesures est utilisé pour estimer un important effet aléatoire et on doit s'y référer pour estimer les degrés de liberté lorsque plusieurs contributions sont significatives.

**8.3.6.** Lorsque les distributions concernées sont de type normal, un facteur d'élargissement de 2 (ou choisi selon les paragraphes 8.3.3.-8.3.3.5. en utilisant un niveau de confiance de 95 %) définit un intervalle incluant environ 95 % de la distribution des valeurs. Il n'est pas recommandé que cet intervalle soit choisi pour un intervalle de confiance de 95 % sans connaissance de la distribution concernée.

Tableau 1 :  $t$  de Student pour 95 % de confiance (bilatéral)

Degrés de liberté $v$	$t$
1	12.7
2	4.3
3	3.2
4	2.8
5	2.6
6	2.5

## 9. Compte rendu de l'Incertitude

### 9.1. Généralités

**9.1.1.** Les informations nécessaires au compte rendu du résultat d'une mesure dépendent des objectifs de son utilisation. Les principes directeurs sont :

- présenter des informations suffisantes pour permettre une réévaluation du résultat si de nouvelles informations ou données deviennent disponibles ;
- il est préférable d'avoir trop d'informations que pas assez.

**9.1.2.** Lorsque les détails de la mesure, y compris les modalités de détermination de l'incertitude, dépendent de références à des documents publiés, il est impératif que ces documents soient tenus à jour et soient en accord avec la méthode utilisée.

### 9.2. Informations nécessaires

**9.2.1.** Un compte rendu complet d'une mesure doit inclure ou renvoyer à une documentation contenant :

- une description des méthodes utilisées pour calculer le résultat de la mesure et son incertitude à partir des observations expérimentales et des données en entrée ;
- les valeurs et sources de toutes les corrections et de toutes les constantes utilisées à la fois pour le calcul et l'analyse de l'incertitude ;
- une liste de toutes les composantes de l'incertitude avec des informations complètes sur les modalités d'évaluation de chacune d'elles.

**9.2.2.** Les données et l'analyse doivent être présentées de façon à ce que les étapes importantes puissent être facilement suivies et que le calcul du résultat puisse être répété si nécessaire.

**9.2.3.** Lorsqu'un compte rendu détaillé incluant les valeurs intermédiaires introduites est nécessaire, le compte rendu doit :

- donner la valeur de chaque valeur d'entrée, son incertitude type et une description des modalités de son obtention ;
- donner la relation liant le résultat aux valeurs en entrée ainsi que toutes les dérivées partielles, covariances et tous les coefficients de corrélation utilisés pour rendre compte des effets de corrélation ;
- faire état du nombre estimé des degrés de liberté pour l'incertitude type associée à chaque valeur d'entrée (les méthodes d'estimation des degrés de liberté sont données dans le Guide ISO) [H.2.]).

REMARQUE : Lorsque la relation fonctionnelle est extrêmement complexe ou n'est pas explicitement disponible (par exemple elle peut n'exister que sous forme d'un programme informatique), elle peut être décrite en termes généraux ou sous formes d'une citation des références appropriées. Dans de tels cas, les

modalités d'obtention du résultat et de l'incertitude doivent être clairement établies.

**9.2.4.** Il peut être suffisant dans le compte rendu d'une analyse de routine de mentionner uniquement la valeur de l'incertitude élargie et celle de  $k$ .

### 9.3. Compte rendu de l'incertitude type

**9.3.1.** Lorsque l'incertitude est exprimée sous forme de l'incertitude type composée  $u_c$  (c'est-à-dire un simple écart-type), la formulation suivante est recommandée : «(Résultat) :  $x$  (unités) [avec une] incertitude type de  $u_c$  (unités) [où l'incertitude type est définie selon le Vocabulaire International des termes de Base et Généraux en Métrologie, ISO 1993, deuxième édition] » et correspond à un écart-type.

REMARQUE : Le recours au symbole  $\pm$  n'est pas recommandé lorsque l'on utilise l'incertitude type dans la mesure où ce symbole est habituellement associé à des intervalles correspondants à des niveaux de confiance élevés.

Les termes entre parenthèses [ ] peuvent être omis ou abrégés si nécessaire.

EXEMPLE :

Azote total : 3,52 % p/p

Incertitude type : 0,07 % p/p \*

\* L'incertitude type correspond à un écart-type

### 9.4. Compte rendu de l'incertitude élargie

**9.4.1.** Sauf exigences particulières, le résultat  $x$  doit être déterminé conjointement avec l'incertitude élargie  $U$  calculée avec un facteur d'élargissement  $k = 2$  (ou comme décrit dans la section 8.3.3.). La formulation suivante est recommandée :

«(Résultat) :  $(x \pm U)$  (unités) [où] l'incertitude décrite est une incertitude élargie [une incertitude élargie telle qu'elle est définie dans le Vocabulaire International des termes de Base et Généraux en Métrologie, ISO 1993, deuxième édition] calculée en utilisant un facteur d'élargissement de 2, [qui donne un niveau de confiance d'environ 95 %] ».

Les termes entre parenthèses [ ] peuvent être omis ou abrégés si nécessaire.

Le facteur d'élargissement doit bien sur être ajusté en fonction de la valeur réellement utilisée.

EXEMPLE :

Azote total :  $(3,52 \pm 0,14)$  % p/p \*

\* L'incertitude décrite est une incertitude élargie calculée à l'aide d'un facteur d'élargissement de 2 qui donne un niveau de confiance d'environ 95 %.

### 9.5. Expression numérique des résultats

**9.5.1.** Les valeurs numériques du résultat et de son incertitude ne doivent pas être données sous une forme comprenant un nombre excessif de chiffres. Que soit communiquée l'incertitude élargie  $U$  ou l'incertitude type  $u$ , il est rarement nécessaire de

fournir plus de deux chiffres significatifs pour exprimer l'incertitude. Les résultats doivent être arrondis afin de concorder avec l'incertitude fournie.

### 9.6. Conformité par rapport aux limites

**9.6.1.** La conformité réglementaire exige souvent de démontrer qu'un mesurande, comme la concentration d'une substance toxique, se situe effectivement dans des limites précises. Dans ces conditions, la mesure de l'incertitude intervient clairement dans l'interprétation des résultats analytiques. En particulier :

- Il peut s'avérer nécessaire de prendre en compte l'incertitude sur le résultat analytique pour évaluer la conformité ;
- Les limites peuvent avoir été fixées en prenant partiellement en compte les incertitudes.

On doit prêter attention à ces deux facteurs pour toute évaluation. Les paragraphes suivants donnent des exemples tirés de la pratique habituelle.

**9.6.2.** En supposant que des limites ont été fixées sans tenir compte de l'incertitude, quatre situations se présentent dans le cas d'une conformité à une limite supérieure (voir la figure 2) :

- i) Le résultat dépasse la valeur limite d'une valeur supérieure à l'incertitude élargie;
- ii) Le résultat dépasse la valeur limite d'une valeur inférieure à l'incertitude élargie ;

- iii) Le résultat est inférieur à la valeur limite d'une valeur inférieure à l'incertitude élargie ;
- iv) Le résultat est inférieur à la valeur limite d'une valeur supérieure à l'incertitude élargie.

Le cas i) est normalement interprété comme une preuve évidente de non-conformité. Le cas iv) est normalement interprété comme une preuve de conformité. Les cas ii) et iii) nécessiteront une appréciation au cas par cas à la lumière d'accords passés avec l'utilisateur des données. Des arguments analogues s'appliquent au cas de conformité à une limite inférieure.

**9.6.3** Lorsque l'on sait ou suppose que les limites ont été fixées en tenant compte de l'incertitude, on peut raisonnablement donner un avis sur la conformité en se fondant uniquement sur ce que l'on sait de ce facteur. Une exception est rencontrée lorsque la conformité est définie vis-à-vis d'une méthode établie utilisée dans des circonstances définies. Cette exigence suppose implicitement que l'incertitude, ou pour le moins la reproductibilité, de la méthode établie est suffisamment faible pour être ignorée en pratique. Dans un tel cas, à condition qu'il existe un contrôle de qualité approprié, la conformité n'est normalement communiquée que par rapport à la valeur du résultat particulier. Cela sera normalement précisé dans chaque méthode normalisée conforme à cette démarche.



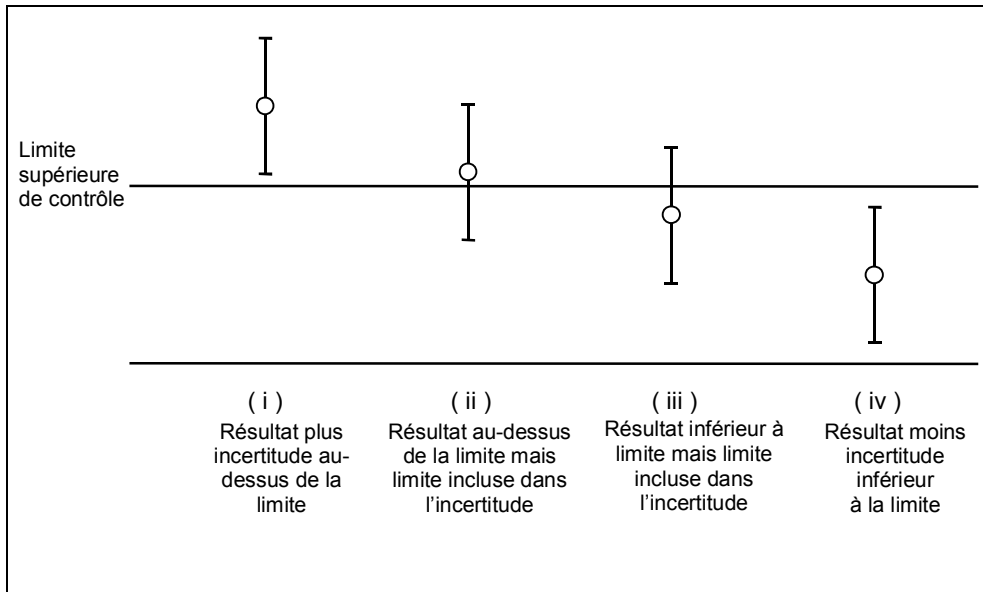


Figure 2 : Incertitude et limites de conformité

## Annexe A. Exemples

### Introduction

#### Introduction Générale

Ces exemples illustrent comment les techniques permettant d'évaluer l'incertitude, décrites dans les paragraphes 5 à 7, peuvent être appliquées à certaines analyses chimiques typiques. Elles suivent toutes la procédure indiquée sur l'organigramme (Figure 1). Les sources d'incertitude sont identifiées et indiquées dans un diagramme des causes et des effets (voir annexe D). Cela permet d'éviter de compter deux fois les sources et contribue également à regrouper les composantes dont l'effet combiné peut être évalué. Les exemples de 1 à 6 illustrent l'emploi de la méthode du tableur de l'Annexe E.2. permettant de calculer les incertitudes combinées à partir des contributions calculées  $u(y, x_i)$ .<sup>\*</sup> Chacun des exemples de 1 à 6 a un résumé préliminaire. Cela donne les grandes lignes de la méthode analytique, un tableau des sources d'incertitudes et leurs contributions respectives, une comparaison graphique des différentes contributions et l'incertitude combinée.

Les exemples de 1 à 3 illustrent l'évaluation de l'incertitude à l'aide de la quantification de l'incertitude provenant de chaque source séparément. Chacun fournit une analyse détaillée de l'incertitude associée à la mesure des volumes à l'aide de verrerie volumétrique et des masses à partir de pesées par différence. Le détail est donné à des fins d'illustration et ne doit pas être considéré comme une recommandation générale quant au niveau de détail requis ou l'approche prise. Pour de nombreuses analyses, l'incertitude associée à ces opérations ne sera pas significative et une telle évaluation détaillée sera inutile. Il serait suffisant d'employer des valeurs typiques pour ces opérations en prenant en considération comme il se doit les valeurs réelles de masses et de volumes concernés.

#### Exemple A1 :

L'exemple A1 traite du cas très simple de la préparation d'une solution étalon pour étalonnage du cadmium dans de l' $\text{HNO}_3$  pour la Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA). Il a pour but de montrer comment évaluer les composantes d'incertitude résultant des opérations de base des mesures de volume et de pesée et comment ces composantes sont combinées pour déterminer l'incertitude globale.

#### Exemple A2 :

Cet exemple traite de la préparation d'une solution étalon de soude (NaOH) qui est étalonnée par rapport à une solution d'étalon titrimétrique, le phtalate de potassium (KHP). Il comprend l'évaluation de l'incertitude sur des simples mesures de volume et de pesées, comme décrit dans l'exemple A1, mais examine aussi l'incertitude associée à la détermination titrimétrique.

#### Exemple A3 :

L'exemple A3 revient sur l'exemple A2 en ajoutant le titrage d'une solution d'HCl par rapport la solution de NaOH préparée.

#### Exemple A4 :

Cet exemple illustre l'utilisation des résultats de la validation interne comme cela est décrit dans le paragraphe 7.7. et montre comment les résultats peuvent être utilisés pour évaluer l'incertitude résultant de l'effet combiné de plusieurs sources. Il montre également comment évaluer l'incertitude associée aux biais de la méthode.

#### Exemple A5 :

Cet exemple montre comment évaluer l'incertitude sur les résultats obtenus à l'aide d'une méthode normalisée ou « empirique » en vue de mesurer la quantité de métaux lourds relargués par des récipients en céramique avec une procédure définie, comme cela est décrit dans le paragraphe 7.2.-7.8. L'intérêt de cet exemple est de montrer comment, en l'absence de données d'essais interlaboratoire ou de résultats de tests de robustesse, il faut prendre en considération l'incertitude résultant de l'éventail des paramètres (par exemple la température, le temps de contact et la force des acides) autorisés dans la définition de la méthode. Ce procédé est considérablement simplifié quand des résultats d'un essai interlaboratoire sont disponibles, comme indiqué dans l'exemple suivant.

#### Exemple A6 :

Le sixième exemple est fondé sur une estimation de l'incertitude pour un dosage des fibres brutes (alimentaires). Puisque l'analyte est uniquement défini dans les termes de la méthode normalisée, la méthode est conventionnelle. Dans ce cas, des résultats d'études réalisées en collaboration, des contrôles d'AQ internes et des données provenant d'études tirées de la littérature étaient disponibles, ce qui a rendu possible l'approche décrite dans le paragraphe 7.6. Les études internes vérifient que la méthode s'accomplit comme

<sup>\*</sup> Le Paragraphe 8.2.2 explique la théorie qui sous-tend les contributions calculées  $u(y, x_i)$ .

prévu sur la base de l'étude interlaboratoire. L'exemple montre comment l'emploi des résultats des études interlaboratoires, confirmés par les contrôles internes des performances de la méthode, peut nettement réduire le nombre des diverses contributions requis pour constituer une estimation de l'incertitude dans ces circonstances.

**Exemple A7 :**

Cet exemple donne une description détaillée de l'évaluation de l'incertitude sur la mesure de la teneur

en plomb d'un échantillon d'eau par Spectroscopie de Masse avec Dilution Isotopique (SMID). En plus de l'identification des sources possibles d'incertitude et de leur quantification à l'aide de moyens statistiques l'exemple montre comment il est également nécessaire d'inclure l'évaluation des composantes fondée sur l'appréciation comme décrit dans le paragraphe 7.14. Le recours à l'appréciation est un cas particulier de l'évaluation de Type B comme cela est décrit dans le Guide ISO [H.12.].

### Exemple A1 : Préparation d'une solution étalon pour étalonnage

#### Résumé

#### Objectif

Un étalon pour étalonnage est préparé à partir d'un métal de grande pureté (cadmium) avec une concentration d'environ. 1 000 mg l<sup>-1</sup>.

#### Procédure de mesure

On nettoie la surface du métal de grande pureté pour retirer toute contamination par des oxydes métalliques. On pèse ensuite le métal et on le dissout dans de l'acide nitrique dans une fiole volumétrique. Les étapes de la procédure sont présentées dans l'organigramme suivant :

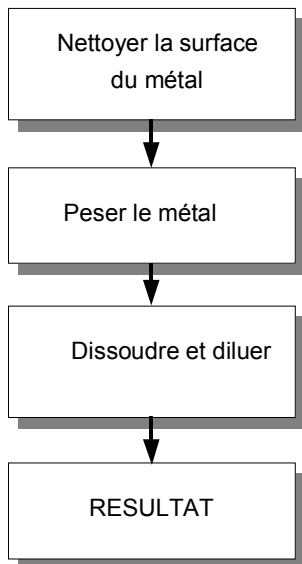


Figure A1. 1: Préparation d'un étalon de cadmium

#### Mesurande

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \quad [\text{mg l}^{-1}]$$

où

$c_{Cd}$  : concentration de l'étalon pour étalonnage [mg l<sup>-1</sup>]

1 000 : facteur de conversion de [ml] en [l]

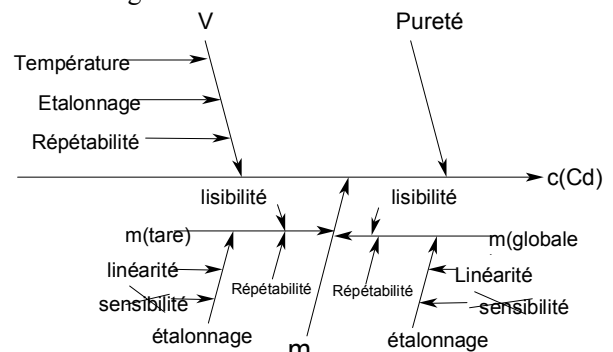
$m$  : masse de métal de grande pureté [mg]

$P$  : pureté du métal exprimée sous forme de fraction de masse

$V$  : volume du liquide de solution étalon [ml]

#### Identification des sources d'incertitude :

Les principales sources d'incertitude sont indiquées dans le diagramme des causes et des effets ci-dessous :



#### Quantification des composantes de l'incertitude

Les valeurs et leurs incertitudes sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

#### Incertitude Standard Combinée

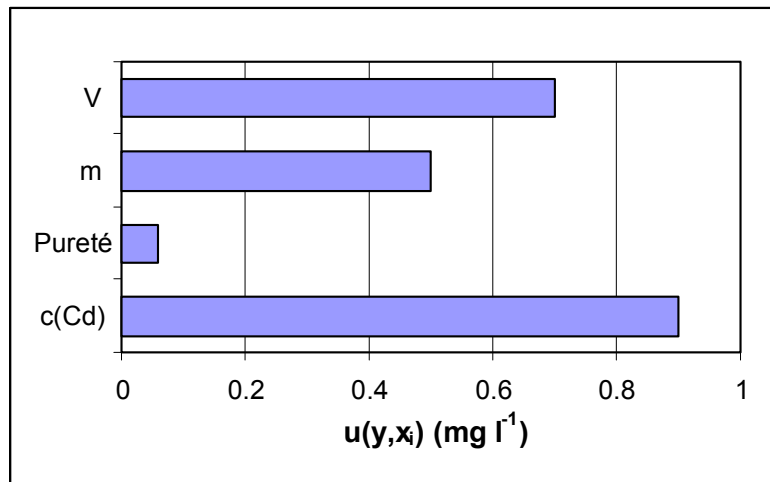
L'incertitude standard combinée pour la préparation d'une solution étalon pour étalonnage de Cd à 1002,7 mg l<sup>-1</sup> est égale à 0,9 mg l<sup>-1</sup>

Les différentes contributions sont présentées à l'aide d'un diagramme dans la figure A.1.2..

Tableau A1.1 : Valeurs et incertitudes

	Description	Valeur	Incertitude standard	Incertitude standard relative $u(x)/x$
$P$	Pureté du métal	0,9999	0,000058	0,000058
$m$	Masse du métal	100,28 mg	0,05 mg	0,0005
$V$	Volume de la fiole	100,0 ml	0,07 ml	0,0007
$c_{Cd}$	Concentration de l'étalon pour étalonnage	1002,7 mg l <sup>-1</sup>	0,9 mg l <sup>-1</sup>	0,0009

Figure A1.2 : Contributions des incertitudes dans la préparation de la solution étalon de cadmium



Les valeurs de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  sont tirées du Tableau A.1.3.

## Exemple A1 : Préparation d'une solution étalon pour étalonnage. Discussion détaillée

### A1.1 Introduction

Dans ce premier exemple préliminaire, il est question de préparer un étalon pour étalonnage pour la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) préparé à partir de métal de pureté élevée correspondant (dans cet exemple  $\approx 1\ 000\ \text{mg l}^{-1}$  de Cd dans de l' $\text{HNO}_3$  diluée). Même si cet exemple ne représente pas une mesure analytique complète, l'utilisation d'étalons pour étalonnage est presque commune à toutes les déterminations, parce que les mesures analytiques modernes courantes sont des mesures relatives, qui nécessitent un étalon de référence assurant la traçabilité par rapport au SI.

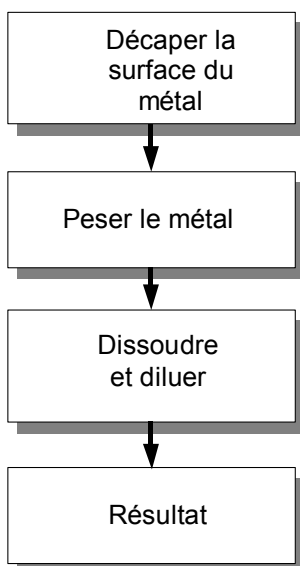
### A1.2 Etape 1 : Spécification

L'objectif de cette première étape est de mettre par écrit une définition claire de ce qui est mesuré. Cette spécification comprend une description de la préparation de l'étalon pour étalonnage et la fonction mathématique qui lie le mesurande et les paramètres dont il dépend.

#### Procédure

L'information spécifique sur la façon de préparer un étalon d'étalonnage est normalement donnée dans une Procédure Normalisée de Mode Opérateur (SOP). La préparation se compose des étapes suivantes :

Figure A1.3 : Préparation de l'étalon de cadmium



Les étapes distinctes sont :

- i) Traitement de la surface du métal de grande pureté avec un mélange acide afin d'éliminer toute contamination par un oxyde du métal. Le procédé de décapage est fourni par le fabricant

du métal et il est nécessaire de l'effectuer pour obtenir la pureté notifiée sur le certificat.

- ii) La fiole volumétrique (100 ml) est pesée sans et avec le métal purifié dedans. La balance utilisée a une résolution de 0,01 mg.
- iii) 1 ml d'acide nitrique (65 % m / m) et 3 ml d'eau désionisée sont versés dans la fiole dans le but de dissoudre le cadmium (approximativement 100 mg, pesé avec exactitude). Ensuite, on remplit la fiole d'eau désionisée jusqu'à la marque et on mélange le tout en retournant la fiole au moins trente fois.

*Calcul :*

Le mesurande dans cet exemple est la concentration de la solution étalon pour étalonnage, qui dépend de la pesée du métal de pureté élevée (Cd), de la pureté et du volume du liquide dans lequel il est dissous. La concentration est donnée par :

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \text{ mg l}^{-1}$$

où

$c_{Cd}$  : concentration de l'étalon pour étalonnage [ $\text{mg l}^{-1}$ ]

1 000 : facteur de conversion de [ml] à [l]

$m$  : masse du métal de pureté élevée [mg]

$P$  : pureté du métal donné sous forme de fraction de masse

$V$  : volume de liquide de l'étalon pour étalonnage [ml]

### A1.3 Etape 2 : Identification et analyse des sources d'incertitude

L'objectif de cette seconde étape est de dresser la liste de toutes les sources d'incertitude pour chacun des paramètres qui affectent la valeur du mesurande.

#### Pureté

La pureté du métal (Cd) est notée dans le certificat du fournisseur comme étant égale à  $99,99 \pm 0,01\ %$ .  $P$  est par conséquent égale à  $0,9999 \pm 0,0001$ . Ces valeurs dépendent de l'efficacité de la purification de la surface du métal de pureté élevée. Si l'on se conforme strictement à la procédure du fabricant, il est inutile d'ajouter une incertitude supplémentaire due à la contamination de la surface par un oxyde de métal à la valeur indiquée sur le certificat. Rien n'indique que 100 % du métal est dissous. Par conséquent il faut contrôler que cette contribution peut être négligée, en répétant plusieurs expériences de préparation.

#### Masse m

La seconde étape de la préparation suppose de peser le métal de pureté élevée. Il faut préparer un volume de 100 ml d'une solution de cadmium à  $1\ 000\ \text{mg l}^{-1}$ .

La masse utile de cadmium est déterminée par une pesée tarée, donnant  $m = 0,10028$  g

La documentation du fabricant identifie trois sources d'incertitude pour la pesée tarée : la répétabilité ; la lecture (résolution numérique) de l'échelle de la balance et la contribution due à l'incertitude sur la fonction d'étalonnage de l'échelle. Cette fonction d'étalonnage a deux sources potentielles d'incertitude, identifiées comme étant la sensibilité de la balance et sa linéarité. La sensibilité peut être négligée parce que la masse obtenue par différence sur la même balance est effectuée sur une gamme très restreinte.

REMARQUE : La correction de la poussée aérostatique n'est pas envisagée parce que tous les résultats des pesées sont notés sur la base conventionnelle des pesées effectuées dans l'air [H.19]. Les incertitudes restantes sont trop faibles pour qu'il faille les considérer. Voir Remarque 1 dans l'annexe G.

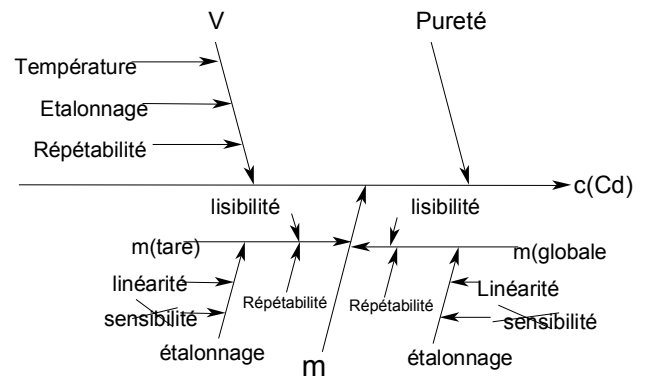
Volume V

Le volume de la solution contenue dans la fiole volumétrique est soumis à trois sources majeures d'incertitude :

- L'incertitude sur le volume interne certifié de la fiole ;
- Variation dans le remplissage de la fiole jusqu'à la marque ;
- Les températures de la fiole et de la solution sont différentes de la température à laquelle le volume de la fiole a été étalonné.

Les différents effets et leurs influences sont représentés sous forme d'un diagramme des causes et des effets sur la Figure A1.4 (voir Annexe D pour obtenir la description).

Figure A1.4 : Incertitudes sur la préparation de l'étalon de Cd



**A1.4 Etape 3 : Quantification des composantes de l'incertitude**

Dans l'étape 3, la dimension de chaque source d'incertitude potentielle identifiée est mesurée directement, estimée à l'aide des précédents résultats expérimentaux ou déduite d'après une analyse théorique.

Pureté

La pureté du cadmium est donnée sur le certificat comme étant égale à  $0,9999 \pm 0,0001$ . Dans la mesure où on ne dispose pas d'informations supplémentaires sur la valeur de l'incertitude, on suppose que la distribution est rectangulaire. Pour obtenir l'incertitude type  $u(P)$  il faut diviser la valeur de 0,0001 par  $\sqrt{3}$  (voir Annexe E1.1)

$$u(P) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 0.000058$$

Masse m

L'incertitude associée à la masse du cadmium est estimée, à l'aide des données tirées du certificat d'étalonnage et des recommandations du fabricant sur l'estimation de l'incertitude, comme étant égale à 0,05 mg. Cette estimation prend en compte les trois contributions identifiées précédemment (Section A1.3).

REMARQUE : Les calculs détaillés pour les incertitudes sur la masse peuvent être très complexes et il est essentiel de se référer aux documents du fabricant quand les incertitudes sur la masse prédominent. Dans cet exemple, les calculs sont omis à des fins de clarté.

Volume V

Le volume a trois influences majeures : étalonnage, répétabilité et effets de la température.

- Etalonnage* : Le fabricant indique pour la fiole un volume de  $100 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$  mesuré à une température de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . La valeur de l'incertitude est donnée sans information sur le niveau de confiance ni sur la distribution, aussi une supposition s'avère nécessaire. Ici, on calcule l'incertitude type en supposant que la distribution est triangulaire.

$$\frac{0.1 \text{ ml}}{\sqrt{6}} = 0.04 \text{ ml}$$

REMARQUE : Une distribution triangulaire a été choisie, parce que dans un processus de production efficace, la valeur nominale est plus probable que ne le sont les extrêmes. La distribution qui en résulte est mieux représentée par une distribution triangulaire que par une distribution rectangulaire.

ii) *Répétabilité* : L'incertitude due à des variations dans le remplissage peut être estimée à partir d'une expérience de répétabilité sur un exemple typique de la fiole utilisée. Une série de dix expériences de remplissages et de pesées réalisées sur une fiole typique de 100 ml donnait un écart-type de 0,02 ml. Celui-ci peut être directement utilisé comme incertitude type.

iii) *Température* : D'après le fabricant, la fiole a été étalonnée à une température de 20 °C, alors que la température du laboratoire varie entre les limites de ± 4 °C. L'incertitude résultant de cet effet peut être calculée à partir de l'estimation de l'intervalle des températures et le coefficient de dilatation du volume. La dilatation du volume du liquide est nettement plus importante que celle de la fiole, aussi faut-il seulement considérer la première. Le coefficient de dilatation d'un volume d'eau est de  $2.1 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$ , ce qui conduit à une variation du volume de :

$$\pm (100 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.084 \text{ ml}$$

On calcule l'incertitude type en supposant que la distribution pour la variation des températures est rectangulaire, c'est-à-dire :

$$\frac{0.084 \text{ ml}}{\sqrt{3}} = 0.05 \text{ ml}$$

Les trois contributions sont combinées pour donner l'incertitude type  $u(V)$  du volume  $V$

$$u(V) = \sqrt{0.04^2 + 0.02^2 + 0.05^2} = 0.07 \text{ ml}$$

#### A1.5 Etape 4: Calcul de l'incertitude type composée

$c_{Cd}$  est donné par :

Tableau A1.2 : Valeurs et Incertitudes

Description	Valeur $x$	$u(x)$	$u(x) / x$
Pureté du métal $P$	0.9999	0.000058	0.000058
Masse du métal $m$ (mg)	100.28	0.05 mg	0.0005
Volume de la fiole $V$ (ml)	100.0	0.07 ml	0.0007

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \quad [\text{mg l}^{-1}]$$

Les valeurs intermédiaires, leurs incertitudes types et leurs incertitudes types relatives sont résumées au verso (Tableau A1.2)

Avec ces valeurs, la concentration de l'étalon pour étalonnage est :

$$c_{Cd} = \frac{1000 \times 100.28 \times 0.9999}{100.0} = 1002.7 \text{ mg l}^{-1}$$

Pour cette expression multiplicative simple, on combine les incertitudes associées à chaque composante de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \frac{u_c(c_{Cd})}{c_{Cd}} &= \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \\ &= \sqrt{0.000058^2 + 0.0005^2 + 0.0007^2} \\ &= 0.0009 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_c(c_{Cd}) &= c_{Cd} \times 0.0009 = 1002.7 \text{ mg l}^{-1} \times 0.0009 \\ &= 0.9 \text{ mg l}^{-1} \end{aligned}$$

Il est préférable de déduire l'incertitude type composée ( $u_c(c_{Cd})$ ) en se servant de la méthode du tableur donnée en Annexe E, puisqu'il est même possible de l'utiliser pour des expressions complexes. Le tableur renseigné est présenté dans le Tableau A1.3.

Les contributions des différents paramètres sont indiquées sur la Figure A1.5. La contribution de l'incertitude sur le volume de la fiole est la plus importante et celle résultant de la procédure de pesée est similaire. L'incertitude sur la pureté du cadmium n'a pratiquement pas d'influence sur l'incertitude globale.

L'incertitude élargie  $U(c_{Cd})$  est obtenue en multipliant l'incertitude type composée par un facteur d'élargissement égal à 2, ce qui donne :

$$U(c_{Cd}) = 2 \times 0.9 \text{ mg l}^{-1} = 1.8 \text{ mg l}^{-1}$$

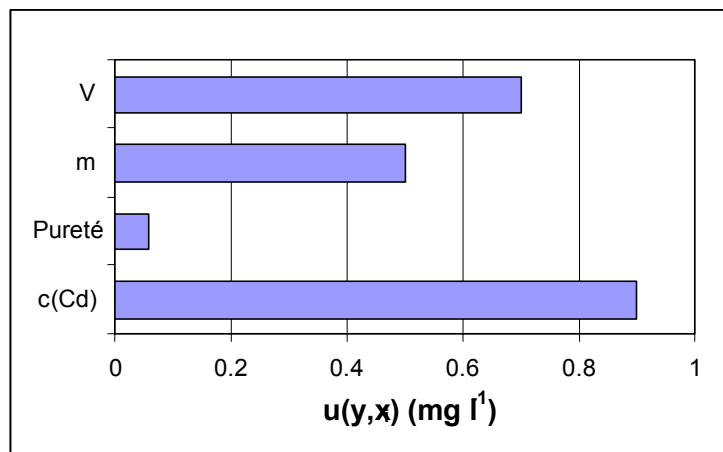


Tableau A1.3 : Calcul de l'incertitude à l'aide d'un tableur

	A	B	C	D	E
1			P	M	V
2		Valeur	0.9999	100.28	100.00
3		Incertitude	0.000058	0.05	0.07
4					
5	P	0.9999	0.999958	0.9999	0.9999
6	M	100.28	100.28	100.33	100.28
7	V	100.0	100.00	100.00	100.07
8					
9	c(Cd)	1002.69972	1002.75788	1003.19966	1001.99832
10	$u(y, x_i)$		0.05816	0.49995	-0.70140
11	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	0.74529	0.00338	0.24995	0.49196
12					
13	$u(c(Cd))$	0.9			

Les valeurs des paramètres sont introduites sur la seconde ligne de C2 à E2. Leurs incertitudes type se situent sur la ligne inférieure (C3-E3). Le tableur copie les valeurs de C2-E2 dans la seconde colonne de B5 à B7. Le résultat (c(Cd)) obtenu avec ces valeurs est donné en B9. La C5 indique la valeur de P de C2 à laquelle est additionnée son incertitude donnée en C3. Le résultat du calcul obtenu avec les valeurs C5-C7 est donné en C9. Les colonnes D et E suivent la même procédure. Les valeurs indiquées sur la ligne 10 (C10-E10) sont les différences de la ligne (C9-E9) minorées de la valeur donnée en B9. Sur la ligne 11 (C11-E11) les valeurs de la ligne 10 (C10-E10) sont élevées au carré et additionnées pour donner la valeur indiquée en B11. B13 donne l'incertitude type composée, qui est la racine carrée de B11.

Figure A1.5 : Contributions des incertitudes dans la préparation de l'étalon de cadmium



Les valeurs de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  sont tirées du Tableau A1.3

## Exemple A2 : Etalonnage d'une Solution de Soude

## Résumé

**Objectif :**

Une solution de soude (NaOH) est étalonnée avec du phtalate de potassium, qui est un étalon titrimétrique (HPK).

**Procédure de la mesure :**

L'étalon titrimétrique (HPK) est séché et pesé. Après avoir préparé la solution de NaOH, on dissout l'échantillon de l'étalon titrimétrique (HPK) et on le titre à l'aide de la solution de NaOH. Les étapes de la procédure sont indiquées dans le diagramme Figure A2.1.

Mesurande :

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP} \cdot V_T} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

où

$c_{NaOH}$  : concentration de la solution de NaOH  
[mol l<sup>-1</sup>]

1000 : facteur de conversion [ml] en [l]

$m_{KHP}$  : masse de l'étalon titrimétrique HPK [g]

$P_{KHP}$  : pureté de l'étalon titrimétrique exprimée sous forme de fraction de la masse

$M_{KHP}$  : masse molaire de HPK [g mol<sup>-1</sup>]

$V_T$  : volume de titrage de la solution de NaOH  
[ml]

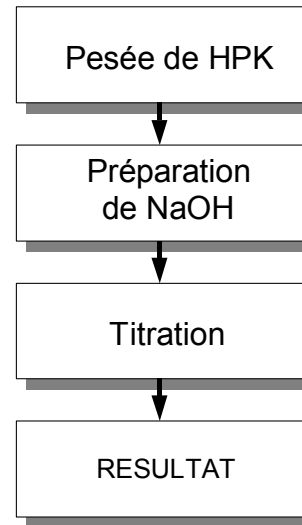


Figure A2.1 : Etalonnage de NaOH

**Identification des sources d'incertitude :**

Les principales sources d'incertitude sont présentées sous forme d'un diagramme des causes et des effets sur la Figure A2.2.

**Quantification des composantes d'incertitude**

Les différentes contributions à l'incertitude sont données dans le Table A2.1 et présentées sous forme d'un diagramme sur la Figure A2.3. L'incertitude type composée pour la solution de NaOH à 0,10214 mol l<sup>-1</sup> est égale à 0,00010 mol l<sup>-1</sup>

Table A2.1 : Valeurs et incertitudes dans l'étalonnage de NaOH

	Description	Valeur $x$	Incertitude type $u$	Incertitude type relative $u(x) / x$
$rep$	Répétabilité	1.0	0.0005	0.0005
$m_{KHP}$	Masse de HPK	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
$P_{KHP}$	Pureté de HPK	1.0	0.00029	0.00029
$M_{KHP}$	Masse molaire de HPK	204.2212 g mol <sup>-1</sup>	0.0038 g mol <sup>-1</sup>	0.000019
$V_T$	Volume de NaOH pour le titrage de la HPK	18.64 ml	0.013 ml	0.0007
$c_{NaOH}$	Solution de NaOH	0.10214 mol l <sup>-1</sup>	0.00010 mol l <sup>-1</sup>	0.00097

Figure A2.2 : Diagramme des causes et des effets pour le titrage

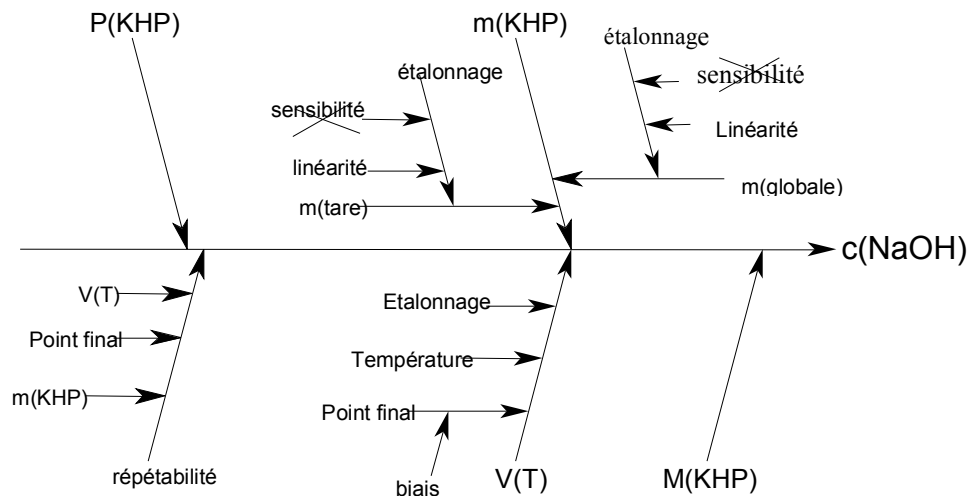
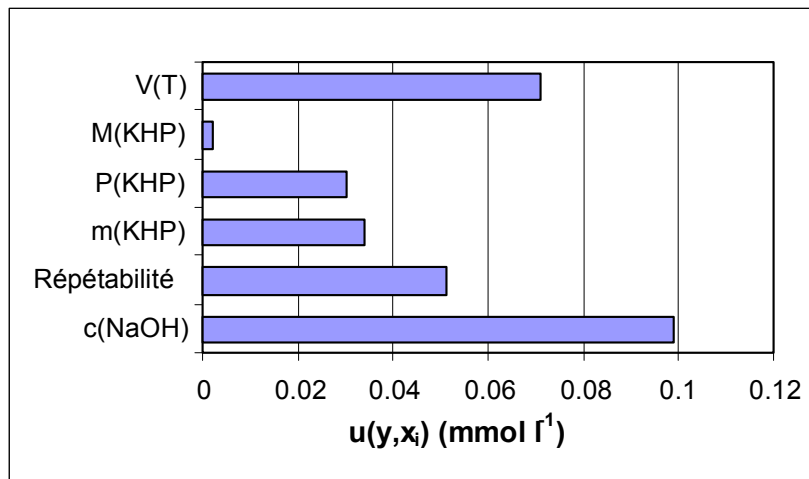


Figure A2.3 : Contributions à l'incertitude sur le titrage



Les valeurs de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  sont tirées du Tableau A2.3

## Exemple A2 : Etalonnage d'une solution de soude. Discussion détaillée.

### A2.1 Introduction

Dans ce second exemple préliminaire, il est abordé une expérience servant à déterminer la concentration d'une solution de soude (NaOH). La NaOH est titrée avec du phtalate de potassium, un étalon titrimétrique (HPK). On suppose que la concentration de NaOH est proche de  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ . Le point final du titrage est déterminé à l'aide d'un système de titrage automatique utilisant une électrode à pH couplée qui détermine la courbe de pH. La composition fonctionnelle du phtalate de potassium, l'étalon titrimétrique (HPK), qui correspond au nombre de protons libres rapporté au nombre total de molécules, établit la traçabilité de la concentration de la solution de NaOH au système SI d'unités.

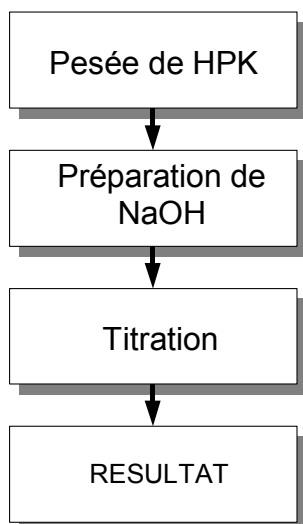
### A2.2 Etape 1 : Spécification

L'objectif de la première étape est de décrire la procédure de mesure. Cette description consiste à établir une liste des étapes de la mesure et à donner une formulation mathématique du mesurande et des paramètres dont il dépend.

#### Procédure :

La séquence de la mesure destinée à étalonner la solution de NaOH comprend les étapes suivantes.

Figure A2.4 : Etalonnage d'une solution de soude



Les différentes étapes sont :

- i) Séchage de l'étalon de phtalate de potassium (HPK) conformément aux instructions du fournisseur. Les instructions sont données dans le catalogue du fournisseur, lequel indique également la pureté de l'étalon titrimétrique et son incertitude. Un volume de titrage de 19 ml environ

d'une solution de NaOH à  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  suppose de peser une quantité aussi proche que possible de :

$$\frac{204.2212 \times 0.1 \times 19}{1000 \times 1.0} = 0.388 \text{ g}$$

La pesée est effectuée sur une balance dont le dernier chiffre correspond à  $0,1 \text{ mg}$ .

- ii) On prépare une solution de soude à  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ . Pour préparer 1 l de solution, il faut peser  $\approx 4 \text{ g}$  de NaOH. Toutefois, comme il faut déterminer la concentration de la solution de NaOH en la dosant par rapport à l'étalon de base de HPK et non par calcul direct, il est inutile de disposer de renseignements sur les sources d'incertitude en rapport avec le poids moléculaire ou la masse de NaOH prélevée.
- iii) La quantité pesée d'étalon titrimétrique, le HPK, est dissoute avec  $\approx 50 \text{ ml}$  d'eau désionisée et ensuite titrée à l'aide de la solution de NaOH. Un système automatique de titrage permet de contrôler le volume de NaOH ajouté et enregistre la courbe de pH. Il détermine également le point final du titrage d'après le tracé de la courbe enregistrée.

#### Calcul :

Le mesurande est la concentration de la solution de NaOH, qui dépend de la masse de HPK, de sa pureté, de son poids moléculaire et du volume de NaOH au point final du titrage.

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_T} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

où

$c_{\text{NaOH}}$  : concentration de la solution de NaOH  
[ $\text{mol l}^{-1}$ ]

1000 : facteur de conversion [ml] en [l]

$m_{\text{KHP}}$  : masse d'étalon titrimétrique, le HPK [g]

$P_{\text{KHP}}$  : pureté de l'étalon titrimétrique donnée sous forme de fraction de la masse

$M_{\text{KHP}}$  : masse molaire du HPK [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

$V_T$  : volume de titrage de la solution de NaOH  
[ml]

**A2.3 Etape 2 : Identification et analyse des sources d'incertitudes**

L'objectif de cette étape est d'identifier toutes les sources majeures d'incertitude et de comprendre leur effet sur le mesurande et son incertitude. On a montré que cette étape était l'une des plus délicates de l'évaluation de l'incertitude des mesures analytiques, parce que certaines sources d'incertitude risquent d'être négligées d'une part et d'être comptées deux fois d'autre

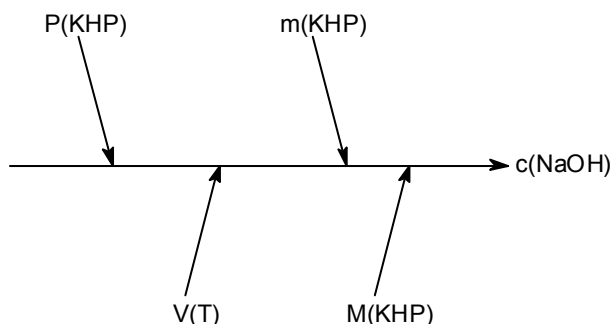


Figure A2.5 : Première étape dans la construction d'un diagramme des causes et des effets

part. L'emploi d'un diagramme des causes et des effets (Annexe D) est une des manières de prévenir ce risque. Dans l'élaboration du diagramme, la première étape consiste à tracer les quatre paramètres de l'équation du mesurande comme étant les principales flèches. Ensuite, on envisage chaque étape de la méthode et on ajoute sur le diagramme toute autre grandeur ayant de l'influence en tant que facteur agissant indépendamment de l'effet principal. On effectue ceci pour chacune des flèches jusqu'à ce que les effets deviennent suffisamment infimes, c'est-à-dire, jusqu'à ce que les effets sur le résultat soient négligeables.

Masse  $m_{\text{KHP}}$

On pèse environ 388 mg of HPK pour étalonner la solution de NaOH. La procédure de pesée consiste à faire une pesée par différence. Ceci signifie qu'il faut tracer une flèche pour la détermination de la tare ( $m_{\text{tare}}$ ) et une autre flèche pour le poids total ( $m_{\text{globale}}$ ) sur le diagramme des causes et des effets. Chacune des deux pesées est sujette à une variabilité d'une mesure à l'autre et de l'incertitude de l'étalonnage de la balance. L'étalonnage lui-même a deux sources possibles d'incertitude : la sensibilité et la linéarité de la fonction d'étalonnage. Si la pesée est effectuée à la même échelle et sur un faible intervalle de poids alors la contribution de la sensibilité peut être négligée. Toutes ces sources d'incertitude sont ajoutées sur le diagramme des causes et des effets (voir Figure A2.6).

Pureté  $P_{\text{KHP}}$

La pureté du HPK est notée dans le catalogue du fournisseur comme étant comprise entre 99,95 % et 100,05 %.  $P_{\text{KHP}}$  est par conséquent  $1,0000 \pm 0,0005$ . Il n'y a pas d'autre source d'incertitude si la procédure de séchage a été effectuée conformément à la spécification du fournisseur.

Masse molaire  $M_{\text{KHP}}$

L'hydrogène-phthalate de potassium (HPK) a la formule conventionnelle suivante :



L'incertitude sur la masse molaire du composé peut être déterminée en combinant l'incertitude sur les poids atomiques des éléments qui le constituent. Un tableau des poids atomiques comprenant les estimations des incertitudes est publié tous les deux ans par l'IUPAC dans le « Journal of Pure and Applied Chemistry ». Il est possible de calculer directement la masse molaire à partir de ceux-ci ; le diagramme des causes et des effets

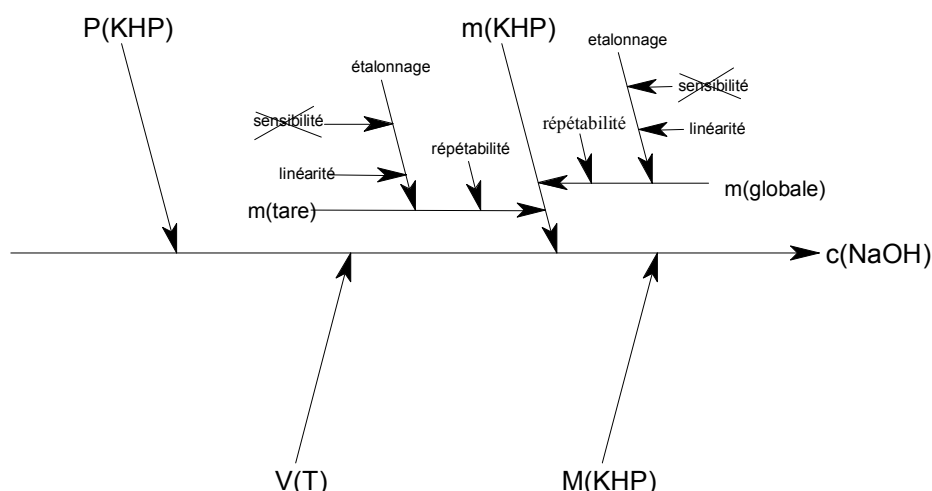


Figure A2.6 : Diagramme des causes et des effets avec les sources d'incertitude qui ont été ajoutées pour la procédure de pesée

(Figure A2.8) omet les masses atomiques individuelles à des fins de clarté.

Volume  $V_T$

Le titrage est réalisé à l'aide d'une burette à piston de 20 ml. Le volume de NaOH délivré par la burette à piston est sujet aux trois mêmes sources d'incertitude que le remplissage de la fiole volumétrique dans l'exemple précédent. Ces sources d'incertitude sont la répétabilité du volume délivré, l'incertitude de l'étalonnage de ce volume et l'incertitude résultant de la

titrage et l'inexactitude dans l'évaluation mathématique du point final à partir de la courbe de titrage.

Ces éléments sont inclus dans le diagramme des causes et des effets présenté sur la Figure A2.8.

**A2.4 Etape 3 : Quantification des composantes de l'incertitude**

Dans l'étape 3, il faut quantifier l'incertitude de chaque source identifiée dans l'étape 2 et ensuite la convertir

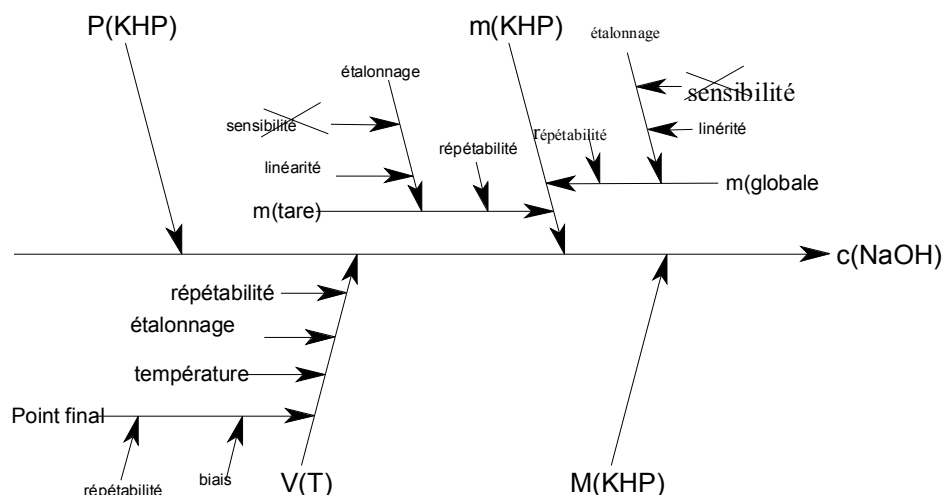


Figure A2.8 : Diagramme des causes et des effets (toutes les sources)

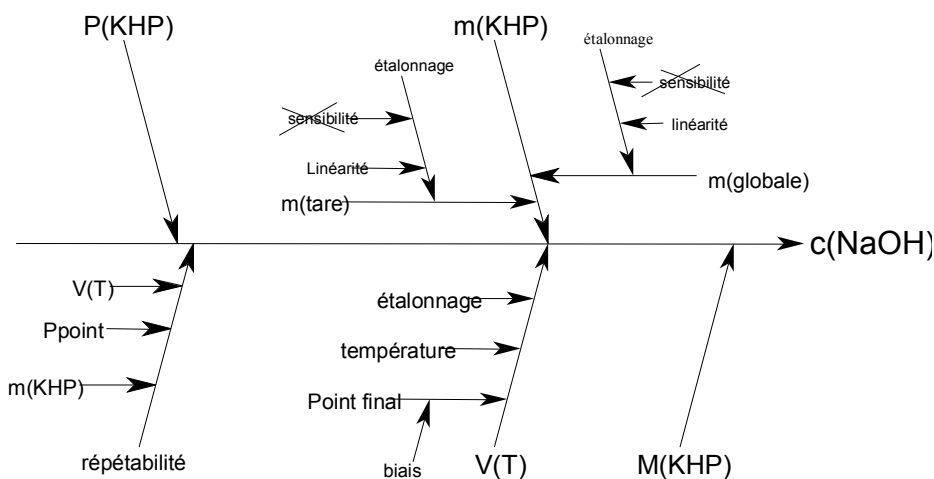


Figure A2.7 : Diagramme des causes et des effets (Répétabilités combinées)

différence entre la température dans le laboratoire et celle de l'étalonnage de la burette à piston. De plus il y a la contribution de la détection du point final, qui comporte deux sources d'incertitude.

1. La répétabilité de la détection du point final, qui est indépendante de la répétabilité du volume délivré ;
2. La possibilité d'une différence systématique entre le point final déterminé et le point d'équivalence (biais), due à l'absorption du carbonate pendant le

en une incertitude type. Toutes les expériences comprennent toujours au moins la répétabilité du volume délivré par la burette à piston et la répétabilité de l'opération de pesée. Par conséquent il est raisonnable de combiner toutes les contributions de la répétabilité en une seule contribution pour l'ensemble de l'expérience et d'utiliser les valeurs tirées de la validation de la méthode pour quantifier sa dimension, ce qui a conduit au diagramme corrigé des causes et des effets de la Figure A2.7.

La validation de la méthode présente une répétabilité pour l'expérience de titrage égale à 0,05 %. Il est possible d'utiliser cette valeur directement pour calculer l'incertitude type composée.

#### Masse $m_{KHP}$

Les pesées principales sont :

Récipient et HPK : 60,5450 g (observée)

Récipient moins HPK : 60,1562 g (observée)

HPK : 0,3888 g (calculée)

En raison de l'expression de répétabilité combinée identifiée ci-dessus, il est inutile de prendre en compte la répétabilité des pesées. Tout écart systématique sur l'échelle sera aussi supprimé. L'incertitude par conséquent découle uniquement de l'incertitude sur la linéarité de la balance.

**Linéarité** : Le certificat d'étalonnage de la balance indique  $\pm 0,15$  mg pour la linéarité. Cette valeur est la différence maximum entre la masse réelle sur le plateau et la lecture de l'échelle. Dans sa propre évaluation de l'incertitude de la balance, le fabricant recommande d'utiliser une distribution rectangulaire pour convertir la contribution de la linéarité en une incertitude type.

La contribution de la linéarité de la balance est conforme à :

$$\frac{0,15 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 0,09 \text{ mg}$$

Cette contribution doit être comptée deux fois, une fois pour la tare et une fois pour le poids global, parce que chacune correspond à une observation distincte et les effets de la linéarité ne sont pas corrélés.

Ceci donne pour l'incertitude type  $u(m_{KHP})$  de la masse  $m_{KHP}$ , une valeur de

$$u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \times (0,09)^2}$$

$$\Rightarrow u(m_{KHP}) = 0,13 \text{ mg}$$

REMARQUE 1 : La correction de la poussée aérostatisque n'est pas comptée parce que tous les résultats de pesée sont indiqués sur la base conventionnelle des pesées effectuées dans l'air [H.19]. Les incertitudes restantes sont trop faibles pour être considérées. Cf remarque 1 dans l'annexe G.

REMARQUE 2 : D'autres difficultés apparaissent lorsqu'il s'agit de peser un étalon titrimétrique. Une différence de température de seulement 1 °C entre l'étalon et la balance génère une dérive du même ordre de grandeur que la contribution de la répétabilité. L'étalon titrimétrique a été totalement séché, mais la procédure de pesée est effectuée à une humidité relative proche de 50 %, si bien qu'il faut s'attendre à observer l'adsorption d'un peu d'humidité.

#### Pureté $P_{KHP}$

$P_{KHP}$  est égale à  $1,0000 \pm 0,0005$ . Le fournisseur dans son catalogue ne donne pas d'informations supplémentaires concernant l'incertitude. Par conséquent on considère que cette incertitude a une

distribution rectangulaire, ainsi l'incertitude type  $u(P_{KHP})$  est égale à :  $0,0005/\sqrt{3} = 0,00029$ .

#### Masse molaire $M_{KHP}$

D'après le tableau le plus récent de l'IUPAC, les poids atomiques et la liste des incertitudes concernant les éléments qui constituent le HPK ( $C_8H_5O_4K$ ) sont :

Élément	Poids atomique	Incertitude indiquée	Incertitude type
C	12,0107	$\pm 0,0008$	0,00046
H	1,00794	$\pm 0,00007$	0,000040
O	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017
K	39,0983	$\pm 0,0001$	0,000058

Pour chaque élément, on trouve l'incertitude type en considérant que l'incertitude indiquée par l'IUPAC constitue les limites d'une distribution rectangulaire. On obtient donc l'incertitude type correspondante en divisant ces valeurs par  $\sqrt{3}$ .

Les contributions de chaque élément à la masse molaire, jointes à la contribution de l'incertitude pour chacun, sont :

	Calcul	Résultat	Incertitude type
$C_8$	$8 \times 12,0107$	96,0856	0,0037
$H_5$	$5 \times 1,00794$	5,0397	0,00020
$O_4$	$4 \times 15,9994$	63,9976	0,00068
K	$1 \times 39,0983$	39,0983	0,000058

On calcule l'incertitude sur chacune de ces valeurs en multipliant l'incertitude type dans le tableau précédent par le nombre d'atomes.

Ceci donne une masse molaire pour HPK égale à :

$$M_{KHP} = 96,0856 + 5,0397 + 63,9976 + 39,0983$$

$$= 204,2212 \text{ g mol}^{-1}$$

Comme cette expression est une somme de valeurs indépendantes, l'incertitude type  $u(M_{KHP})$  est une simple racine carrée de la somme des carrés des contributions :

$$u(M_{KHP}) = \sqrt{0,0037^2 + 0,0002^2 + 0,00068^2 + 0,000058^2}$$

$$\Rightarrow u(M_{KHP}) = 0,0038 \text{ g mol}^{-1}$$

REMARQUE : Comme les contributions des éléments à la  $M_{KHP}$  sont simplement la somme des contributions de chaque atome, on pourrait s'attendre, d'après la règle générale permettant de combiner les contributions des incertitudes à devoir calculer l'incertitude pour la contribution de chaque élément à partir de la somme des carrés des contributions de chaque atome, c'est-à-dire, pour le carbone,

$$u(M_C) = \sqrt{8 \times 0,00037^2} = 0,001. \text{ Toutefois, il faut se souvenir que cette règle ne s'applique qu'aux contributions indépendantes, c'est-à-dire, les contributions de déterminations distinctes de la valeur. Dans ce cas, on}$$

Tableau A2.2 : Valeurs et incertitudes pour le titrage

	Description	Valeur $x$	Incertitude type $u(x)$	Incertitude type relative $u(x)/x$
$rep$	Répétabilité	1,0	0,0005	0,0005
$m_{KHP}$	Poids du HPK	0,3888 g	0,00013 g	0,00033
$P_{KHP}$	Pureté du HPK	1,0	0,00029	0,00029
$M_{KHP}$	Masse molaire du HPK	204,2212 g mol <sup>-1</sup>	0,0038 g mol	0,000019
$V_T$	Volume de NaOH pour le titrage du HPK	18,64 ml	0,013 ml	0,0007

obtient le total en multipliant une seule valeur par 8. Il faut remarquer que les contributions des différents éléments sont indépendantes et se combineront par conséquent de la manière habituelle.

effets de la température sur la concentration de chaque solution ne sont donc pas corrélés dans cet exemple et sont par conséquent traités comme des contributions indépendantes à l'incertitude.

### Volume $V_T$

1. *Répétabilité du volume délivré* : Comme précédemment, la répétabilité a déjà été prise en compte par le biais du terme de répétabilité combinée pendant l'expérience.
2. *Etalonnage* : Les limites de l'exactitude du volume délivré sont indiquées par le fabricant sous forme d'un chiffre précédé du signe  $\pm$ . Pour une burette à piston de 20 ml, ce nombre est typiquement égal à  $\pm 0,03$  ml. Si l'on suppose que la distribution est triangulaire alors on obtient une incertitude type de :  $0,03/\sqrt{6} = 0,012$  ml.

REMARQUE: Le Guide ISO (F.2.3.3) recommande d'adopter une distribution triangulaire s'il y a des raisons de penser que les valeurs seront situées avec plus de probabilité au centre de l'intervalle que près des limites. Pour la verrerie dans les exemples A1 et A2, on a supposé que la distribution était triangulaire (voir la discussion sous: Incertitudes sur le volume dans l'exemple A1).

3. *Température* : L'incertitude due au manque de contrôle de la température est calculée de la même manière que dans l'exemple précédent, mais cette fois on prend une variation probable de température de  $\pm 3$  °C (avec un niveau de confiance de 95 %). De même le fait de prendre comme coefficient de dilatation du volume pour l'eau la valeur de  $2,1 \times 10^{-4}$  °C<sup>-1</sup> on obtient une valeur d'incertitude égale à :

$$\frac{19 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 3}{1,96} = 0,006 \text{ ml}$$

Ainsi l'incertitude type due au contrôle incomplet de la température est égale à 0,006 ml.

REMARQUE: Lorsqu'il faut prendre en compte des incertitudes résultant d'un contrôle incomplet des facteurs environnementaux tels que la température, il est essentiel de prendre en compte toutes les corrélations sur les effets des différentes valeurs intermédiaires. Dans cet exemple, l'effet dominant sur la température de la solution est considéré comme les effets différentiels d'échauffement des différents solutés, c'est-à-dire, que les solutions ne sont pas en équilibre avec la température ambiante. Les

4. *Biais de la détection du point final* : Le titrage est effectué sous une couche d'Argon pour exclure tout biais qui serait dû à l'absorption de CO<sub>2</sub> dans la solution de titrage. Cette approche est conforme au principe selon lequel il est préférable de prévenir un biais éventuel que de le corriger. Rien d'autre n'indique que le point final déterminé à partir du tracé de la courbe de pH ne correspond pas au point d'équivalence, parce qu'un acide fort est titré avec une base forte. Par conséquent on suppose que le biais de la détection du point final et son incertitude sont négligeables. Pour  $V_T$  on trouve la valeur de 18,64 ml et le fait de combiner les autres contributions à l'incertitude  $u(V_T)$  du volume  $V_T$  donne une valeur d'incertitude de :

$$u(V_T) = \sqrt{0,012^2 + 0,006^2}$$

$$\Rightarrow u(V_T) = 0,013 \text{ ml}$$

### A2.5 Etape 4 : Calcul de l'incertitude type composée

$c_{NaOH}$  est donnée par

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP} \cdot V_T} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

Les valeurs des paramètres dans cette équation, leurs incertitudes types et leurs incertitudes types relatives sont regroupées dans le Tableau A2.2

A l'aide des valeurs données ci-dessus :

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \times 0,3888 \times 1,0}{204,2212 \times 18,64} = 0,10214 \text{ mol l}^{-1}$$

Pour une expression multiplicative (comme ci-dessus) les incertitudes types sont utilisées de la manière suivante :



$$\frac{u_c(c_{NaOH})}{c_{NaOH}} = \sqrt{\left(\frac{u(rep)}{rep}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_T)}{V_T}\right)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{u_c(c_{NaOH})}{c_{NaOH}} = \sqrt{0.0005^2 + 0.00033^2 + 0.00029^2 + 0.000019^2 + 0.00070^2}$$

$$= 0.00097$$

$$\Rightarrow u_c(c_{NaOH}) = c_{NaOH} \times 0.00097 = 0.00010 \text{ mol l}^{-1}$$

On se sert du logiciel du tableur pour simplifier le calcul précédent de l'incertitude type composée (voir Annexe E.2). Le tableur renseigné avec les valeurs appropriées est présenté sous forme du Tableau A2.3, qui apparaît avec une explication supplémentaire.

Il est instructif d'examiner les contributions relatives des différents paramètres. Les contributions peuvent être facilement visualisées à l'aide d'un histogramme.

La Figure A2.9 montre les valeurs calculées  $|u(y,x_i)|$  à partir du Tableau A2.3.

La contribution de l'incertitude du volume de titrage  $V_T$  est de loin la plus importante suivie de la répétabilité. La procédure de pesée et la pureté de l'étalon titrimétrique présentent une incertitude du même ordre de grandeur, tandis que l'incertitude sur la masse molaire est encore d'un ordre de grandeur inférieur.

### A2.6 Etape 5 : Réévaluer les composantes significatives

La contribution du  $V(T)$  est la plus grande. Le volume de NaOH pour le titrage du HPK ( $V(T)$ ) lui-même est affecté par quatre grandeurs ayant une influence : la répétabilité du volume délivré, l'étalonnage de la burette à piston, la différence entre les températures de l'opération et celle de l'étalonnage de la burette et la répétabilité de la détection du point final. Le fait de contrôler la dimension de chaque contribution, révèle que celle de l'étalonnage est de loin la plus grande. En conséquence, il est nécessaire d'étudier cette contribution plus à fond.

Figure A2.9 : Contributions à l'incertitude dans l'étalonnage de NaOH

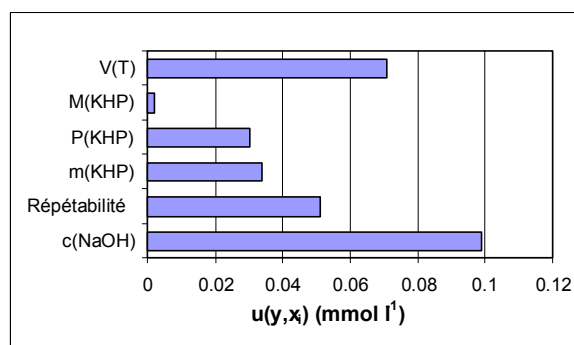


Tableau A2.3 : Calcul à l'aide du tableur de l'incertitude du titrage

	A	B	C	D	E	F	G
1			Rep	m(HPK)	P(HPK)	M(HPK)	V(T)
2		Valeur	1.0	0.3888	1.0	204.2212	18.64
3		Incertitude	0.0005	0.00013	0.00029	0.0038	0.013
4							
5	rep	1.0	1.0005	1.0	1.0	1.0	1.0
6	m(HPK)	0.3888	0.3888	0.38893	0.3888	0.3888	0.3888
7	P(HPK)	1.0	1.0	1.0	1.00029	1.0	1.0
8	M(HPK)	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2250	204.2212
9	V(T)	18.64	18.64	18.64	18.64	18.64	18.653
10							
11	c(NaOH)	0.102136	0.102187	0.102170	0.102166	0.102134	0.102065
12	$u(y, x_i)$		0.000051	0.000034	0.000030	-0.000002	-0.000071
13	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	9.72E-9	2.62E-9	1.16E-9	9E-10	4E-12	5.041E-9
14							
15	$u(c(\text{NaOH}))$	0.000099					

Les valeurs des paramètres sont données sur la seconde ligne de C2 à G2. Leurs incertitudes types sont introduites sur la ligne inférieure (C3-G3). Le tableur copie les valeurs à partir de C2-G2 dans la seconde colonne de B5 à B9. Le résultat (c(NaOH)) obtenu avec ces valeurs est donné en B11. C5 indique la valeur de la répétabilité de C2 à laquelle est ajoutée son incertitude donnée en C3. Le résultat du calcul effectué à l'aide des valeurs C5-C9 est donné en C11. Les colonnes D et G suivent une procédure similaire. Les valeurs indiquées sur la ligne 12 (C12-G12) correspondent aux différences de la ligne (C11-G11) diminuées de la valeur donnée en B11. Sur la ligne 13 (C13-G13) les valeurs de la ligne 12 (C12-G12) sont élevées au carré et additionnées dans le but d'obtenir la valeur indiquée en B13. B15 donne l'incertitude type composée, qui est la racine carrée de B13.

L'incertitude type de l'étalonnage du  $V(T)$  avait été calculée à partir des données fournies par le fabricant qui supposait que la distribution était normale. L'influence du choix de la forme de la distribution est présentée dans le Tableau A2.4.

Conformément à la remarque 1 du paragraphe 4.3.9. du Guide ISO :

« Pour une distribution normale ayant comme espérance  $\mu$  et comme écart-type  $\sigma$ , l'intervalle  $\mu \pm 3\sigma$  couvre approximativement 99,73 % de la distribution. Ainsi, si les limites supérieure et inférieure  $a_+$  et  $a_-$  définissent des limites à 99,73 % plutôt que des limites à 100 % et que l'on peut supposer que  $X_i$  est distribué pratiquement de façon normale plutôt que de n'avoir aucune connaissance spécifique sur  $X_i$  [entre les limites], alors  $u^2(x_i) = a^2 / 9$ . Par comparaison, la variance d'une distribution rectangulaire symétrique de la demi largeur  $a$  est égale à  $a^2 / 3$  ... et celle d'une distribution triangulaire symétrique de la demi largeur  $a$  est égale à  $a^2 / 6$  ... Les grandeurs des variances des trois distributions sont contre toute attente similaires étant donné les différences dans les hypothèses sur lesquelles elles sont fondées. »

Ainsi le choix de la fonction de distribution de cette grandeur ayant de l'influence a peu d'effet sur la valeur de l'incertitude type composée ( $u_c(c_{\text{NaOH}})$ ) et il est raisonnable de supposer qu'elle est triangulaire. On obtient l'incertitude élargie  $U(c_{\text{NaOH}})$  en multipliant l'incertitude type composée par un facteur d'élargissement égal à 2.

$$U(c_{\text{NaOH}}) = 0.00010 \times 2 = 0.0002 \text{ mol l}^{-1}$$

Ainsi la concentration de la solution de NaOH est égale à  $(0,1021 \pm 0,0002) \text{ mol l}^{-1}$ .

Tableau A2.4 : Effet des différentes hypothèses concernant la distribution

Distribution	Facteur	$u(V(T;cal))$ (ml)	$u(V(T))$ (ml)	$u_c(c_{NaOH})$
Rectangulaire	$\sqrt{3}$	0,017	0,01	0,00011 mol l <sup>-1</sup>
Triangulaire	$\sqrt{6}$	0,012	0,01	0,00009 mol l <sup>-1</sup>
Normale <sup>Note 1</sup>	$\sqrt{9}$	0,010	0,01	0,000085 mol l <sup>-1</sup>

Remarque 1 : Le facteur de  $\sqrt{9}$  résulte du facteur égal à 3 dans la Remarque 1 du paragraphe 4.3.9 du Guide ISO (voir page 45 pour les détails).

## Exemple A3 : Un Titrage Acide/Base

## Résumé

**Objectif :**

Une solution d'acide chlorhydrique (HCl) est étalonnée avec une solution de soude (NaOH) de concentration connue.

**Procédure de la mesure :**

On titre une solution d'acide chlorhydrique (HCl) par rapport à une solution de soude (NaOH), qui a été étalonnée par rapport à l'étalon titrimétrique l'hydrogène-phtalate de potassium (HPK), pour en déterminer sa concentration. Les étapes de la procédure sont présentées sur la Figure A3.1.

**Mesurande :**

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

où les symboles sont ceux donnés dans le tableau A3.1 et où la valeur de 1 000 est un facteur de conversion des ml en litres.

**Identification des sources d'incertitude :**

Les principales sources d'incertitude sont présentées sur la Figure A3.2.

**Quantification des composantes de l'incertitude :**

L'incertitude finale est estimée égale à 0,00016 mol l<sup>-1</sup>.

Tableau A3.1 résume les valeurs et leurs incertitudes; La Figure A3. présente les valeurs sous forme d'un diagramme.

Figure A3.1: Procédure de titrage

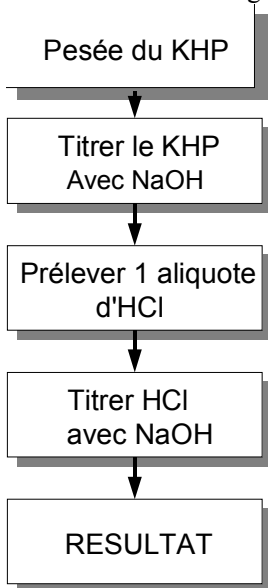


Figure A3.2 : Diagramme des causes et des effets pour le titrage acide / base

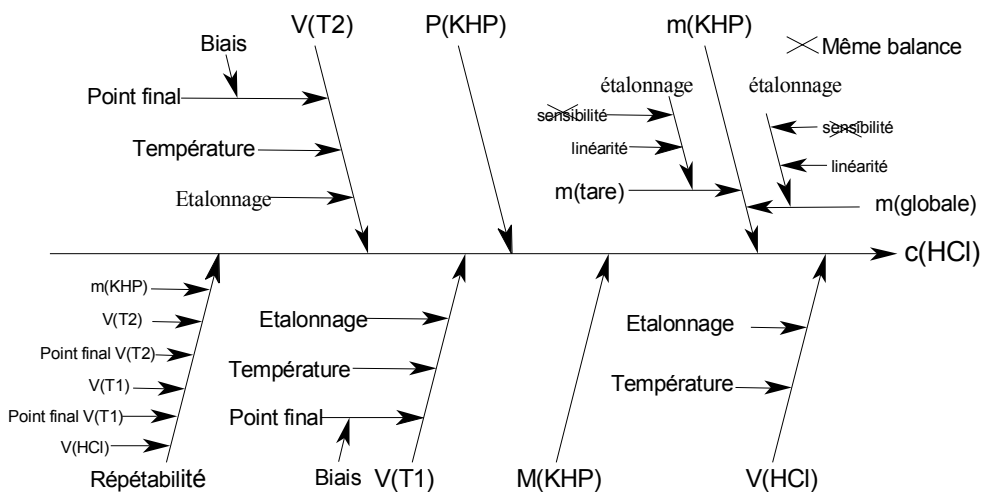
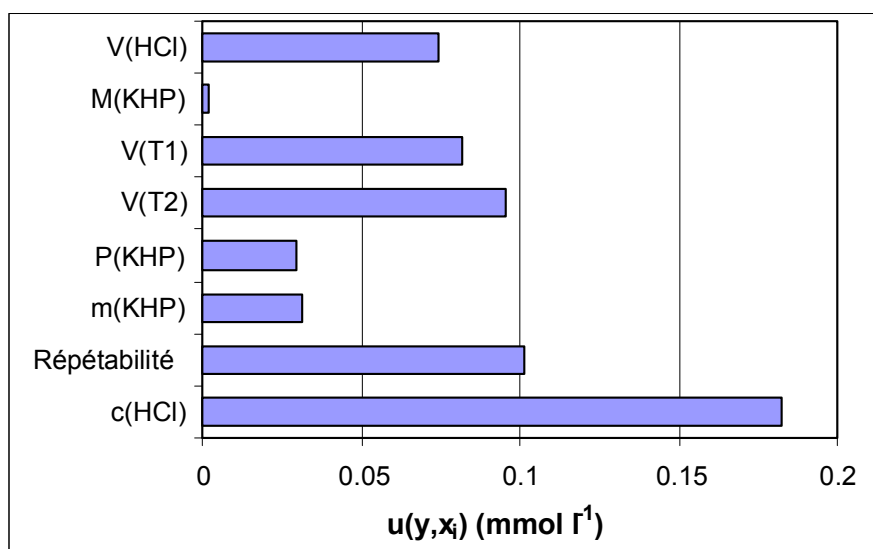


Tableau A3.1 : Valeurs et incertitudes sur le titrage acide / base

	Description	Valeur $x$	Incertitude type $u(x)$	Incertitude type relative $u(x) / x$
$rep$	Répétabilité	1	0.001	0.001
$m_{KHP}$	Poids de HPK	0,3888 g	0,00013 g	0,00033
$P_{KHP}$	Pureté de HPK	1,0	0,00029	0,00029
$V_{T2}$	Volume de NaOH pour le titrage d'HCl	14,89 ml	0,015 ml	0,0010
$V_{T1}$	Volume de NaOH pour le titrage du HPK	18,64 ml	0,016 ml	0,00086
$M_{KHP}$	Masse molaire du HPK	204,2212 g mol <sup>-1</sup>	0,0038 g mol <sup>-1</sup>	0,000019
$V_{HCl}$	Fraction aliquote d'HCl pour le titrage de NaOH	15 ml	0,011 ml	0,00073
$c_{HCl}$	Concentration de la solution d'HCl	0,10139 mol l <sup>-1</sup>	0,00016 mol l <sup>-1</sup>	0,0016

Figure A3.3 : Contributions des incertitudes au titrage acide / base



Les valeurs de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  sont tirées du Tableau A3..

## Exemple A3 : Un titrage acide / base. Discussion détaillée

### A3.1 Introduction

Dans cet exemple on considère une suite de manipulations destinées à déterminer la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl). De plus, l'accent est mis sur plusieurs aspects particuliers de la technique de titrage. On titre l'HCl avec une solution de soude (NaOH), qui a été fraîchement étalonnée avec du phtalate de potassium (HPK). Comme dans l'exemple précédent (A2) on suppose que la concentration d'HCl est connue pour être de l'ordre de  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  et que le point final du titrage est déterminé à l'aide d'un système de titrage automatique utilisant le tracé de la courbe de pH. Cette évaluation donne l'incertitude de la mesure exprimée en unités de mesure du SI.

### A3.2 Etape 1 : Spécification

Une description détaillée de la procédure de mesure est donnée dans la première étape. Elle comprend la liste des étapes de la mesure et une formule mathématique du mesurande.

### Procédure

La détermination de la concentration de la solution d'HCl se compose des étapes suivantes (Voir aussi la Figure A3.4) :

- i) L'étalon titrimétrique qu'est l'hydrogène-phtalate de potassium (HPK) est séché dans le but de garantir la pureté indiquée sur le certificat du fournisseur. On pèse approximativement 0,388 g d'étalon séché pour obtenir un volume de titrage de 19 ml de NaOH.
- ii) L'étalon type titrimétrique de HPK est dissous avec  $\approx 50 \text{ ml}$  d'eau désionisée et le tout est titré avec la solution de NaOH. Un système de titrage contrôle automatiquement l'ajout de NaOH et échantillonne la courbe de pH. Le point final est déduit du tracé de la courbe enregistrée.
- iii) A l'aide d'une pipette volumétrique on transvase 15 ml de solution d' HCl. On dilue la solution d'HCl avec de l'eau désionisée pour préparer  $\approx 50 \text{ ml}$  de solution dans le récipient de titrage.
- iv) Le même titrimètre automatique permet de déterminer la concentration de la solution d'HCl.

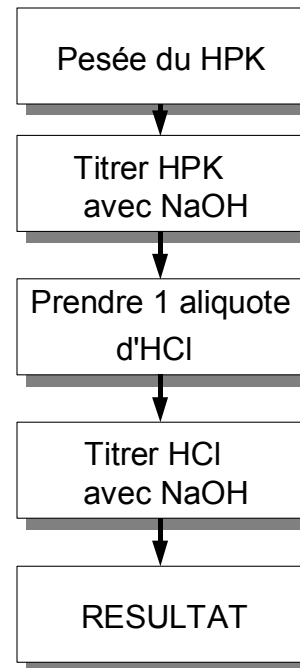


Figure A3.4 : Détermination de la concentration d'une solution d'HCl

### Calcul :

Le mesurande est la concentration de la solution d'HCl,  $c_{HCl}$ . Il dépend de la masse de HPK, de sa pureté, de son poids moléculaire, des volumes de NaOH au point final des deux titrages et de l'aliquote d'HCl :

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

où

$c_{HCl}$  : concentration de la solution d'HCl [ $\text{mol l}^{-1}$ ]

1000 : facteur de conversion de [ml] en [l]

$m_{KHP}$  : masse de HPK prélevée [g]

$P_{KHP}$  : pureté du HPK donnée sous forme d'un rapport massique

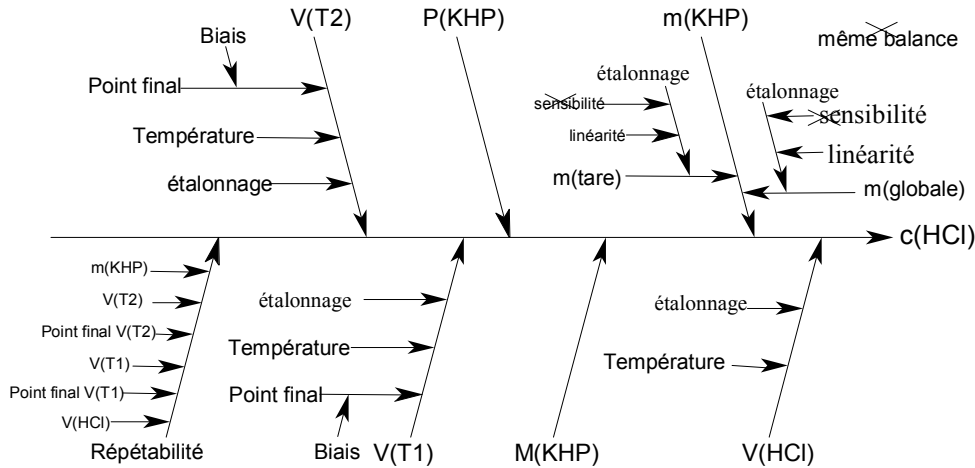
$V_{T2}$  : volume de la solution de NaOH nécessaire pour titrer HCl [ml]

$V_{T1}$  : volume de solution de NaOH nécessaire pour titrer HPK [ml]

$M_{KHP}$  : masse molaire de HPK [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

$V_{HCl}$  : volume de HCl titrée avec la solution de NaOH [ml]

Figure A3.5 : Diagramme final des causes et des effets



**A3.3 Etape 2 : Identification et analyse des sources d'incertitude**

L'analyse des différentes sources d'incertitude et leur influence sur le mesurande sera meilleure si elles sont d'abord visualisées sur un diagramme des causes et des effets (Figure A3.5).

Comme on dispose d'une estimation de la répétabilité à partir des études de validation pour la procédure dans son ensemble, il est inutile d'envisager toutes les contributions à la répétabilité séparément. Elles sont par conséquent regroupées en une seule contribution (présentée dans le diagramme modifié des causes et des effets sur la Figure A3.5).

Les influences sur les paramètres  $V_{T2}$ ,  $V_{T1}$ ,  $m_{KHP}$ ,  $P_{KHP}$  et  $M_{KHP}$  ont fait l'objet de discussions approfondies dans l'exemple précédent, par conséquent, dans cette section, on s'intéressera de façon plus détaillée uniquement aux nouvelles grandeurs de  $V_{HCl}$  ayant une influence.

Volume  $V_{HCl}$

Il faut transvaser 15 ml de la solution d'HCl étudiée au moyen d'une pipette volumétrique. Le volume délivré d'HCl avec la pipette est sujet aux trois mêmes sources d'incertitude que tous les dispositifs de mesure volumétrique.

1. La variabilité ou la répétabilité du volume délivré ;
2. L'incertitude sur le volume indiqué pour la pipette ;
3. La température de la solution différant de la température d'étalonnage de la pipette.

**A3.4 Etape 3 : Quantification des composantes de l'incertitude**

L'objectif de cette étape est de quantifier chaque source d'incertitude analysée dans l'étape 2. La quantification des flèches ou plutôt des différentes composantes a été décrite en détail dans les deux exemples précédents. Par conséquent seul un résumé pour chacune des différentes contributions sera donné.

Répétabilité

La validation de la méthode montre que la répétabilité de la détermination est de 0,1 % (en tant que % écart-type

relatif). Il est possible d'utiliser directement cette valeur pour calculer l'incertitude type composée associée aux différents termes de la répétabilité.

Masse  $m_{KHP}$

Etalonnage / linéarité : Le fabricant de la balance attribue la valeur de  $\pm 0,15$  mg à la contribution de la linéarité. Cette valeur représente la différence maximum entre la masse réelle sur le plateau et la lecture de l'échelle. La contribution de la linéarité est supposée présenter une distribution rectangulaire et est convertie en une incertitude type :

$$\frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087 \text{ mg}$$

La contribution revenant à la linéarité doit être comptée deux fois, une fois pour la tare et une fois pour la masse globale, ce qui conduit à une incertitude  $u(m_{KHP})$  de :

$$u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \times (0.087)^2}$$

$$\Rightarrow u(m_{KHP}) = 0.12 \text{ mg}$$

REMARQUE 1 : La contribution est appliquée deux fois parce qu'il n'y a aucune hypothèse avancée à propos de la forme de la non-linéarité. La non-linéarité est en fait traitée comme un effet systématique s'exerçant sur chaque pesée, qui varie en grandeur de manière aléatoire sur toute la gamme de mesures.

REMARQUE 2 : On n'envisage pas la correction de la poussée aérostatique parce que tous les résultats des pesées sont notés sur la base conventionnelle utilisée pour les pesées effectuées dans l'air [H.19]. Les incertitudes restantes sont trop faibles pour être considérées. Cf Remarque 1 dans l'annexe G.

P(HPK)

$P(\text{HPK})$  est donné dans le certificat du fournisseur comme étant égal à  $100 \% \pm 0.05 \%$ . L'incertitude notée est considérée comme ayant une distribution rectangulaire, ainsi l'incertitude type  $u(P_{KHP})$  est :

$$u(P_{KHP}) = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029 .$$



V(T2)

- i) *Etalonnage* : Chiffre donné par le fabricant ( $\pm 0,03$  ml) et assimilé à une distribution triangulaire  $0.03/\sqrt{6} = 0.012$ ml.
- ii) *Température* : La variation éventuelle de la température est comprise dans les limites de  $\pm 4$  °C et la distribution est considérée comme pratiquement rectangulaire :  $15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.007$ ml.
- iii) *Biais de la détection du point final* : Un biais entre le point de final déterminé et le point d'équivalence dû au CO<sub>2</sub> atmosphérique peut être prévenu en réalisant le titrage sous Argon. L'incertitude est négligée.

$V_{T2}$  est égal à 14,89 ml et le fait de combiner les deux contributions à l'incertitude  $u(V_{T2})$  du volume  $V_{T2}$  donne une valeur de :

$$u(V_{T2}) = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2}$$

$$\Rightarrow u(V_{T2}) = 0.014 \text{ ml}$$

Volume  $V_{T1}$

Toutes les contributions sauf celle de la température sont les mêmes que pour  $V_{T2}$

- i) *Etalonnage* :  $0.03/\sqrt{6} = 0.012$ ml
  - ii) *Température* : Le volume approximatif pour le titrage de 0,3888 g HPK est de 19 ml de NaOH, par conséquent sa contribution à l'incertitude est égale à :  $19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.009$ ml.
  - iii) *Biais* : Négligeable
- $V_{T1}$  est égal à 18,64 ml avec une incertitude type  $u(V_{T1})$  de :

$$u(V_{T1}) = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2}$$

$$\Rightarrow u(V_{T1}) = 0.015 \text{ ml}$$

Masse molaire  $M_{KHP}$

Les poids atomiques et les incertitudes répertoriées (tirées des tableaux actuels de l'IUPAC) pour les éléments constitutifs du HPK (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>K) sont :

Elément	Poids atomique	Incertitude notée	Incertitude type
C	12.0107	$\pm 0.0008$	0.00046
H	1,00794	$\pm 0,00007$	0,000040
O	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017
K	39,0983	$\pm 0,0001$	0,000058

Pour chaque élément, on trouve l'incertitude type en calculant l'incertitude donnée par l'IUPAC comme formant les limites d'une distribution rectangulaire. On obtient donc l'incertitude type correspondante en divisant ces valeurs par  $\sqrt{3}$ .

La masse molaire  $M_{KHP}$  pour le HPK et son incertitude  $u(M_{KHP})$  sont, respectivement :

$$M_{KHP} = 8 \times 12.0107 + 5 \times 1.00794 + 4 \times 15.9994 + 39.0983$$

$$= 204.2212 \text{ g mol}^{-1}$$

$$u(M_{KHP}) = \sqrt{(8 \times 0.00046)^2 + (5 \times 0.00004)^2 + (4 \times 0.00017)^2 + 0.000058^2}$$

$$\Rightarrow u(F_{KHP}) = 0.0038 \text{ g mol}^{-1}$$

REMARQUE : Les contributions de chaque atome ne sont pas indépendantes. Par conséquent on calcule l'incertitude pour la contribution des atomes en multipliant l'incertitude type du poids atomique par le nombre d'atomes.

Volume  $V_{HCl}$

- i) *Etalonnage* : Incertitude indiquée par le fabricant pour une pipette de 15 ml égale à  $\pm 0,02$  ml et dont la distribution est supposée triangulaire :  $0.02/\sqrt{6} = 0.008$  ml.
- ii) *Température* : La température du laboratoire est comprise dans les limites de  $\pm 4$  °C. Le fait d'utiliser une distribution rectangulaire des températures donne une incertitude type de  $15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.007$  ml.

Le fait de combiner ces contributions donne :

$$u(V_{HCl}) = \sqrt{0.0037^2 + 0.008^2 + 0.007^2}$$

$$\Rightarrow u(V_{HCl}) = 0.011 \text{ ml}$$

Tableau A3.2 : Valeurs et incertitudes du titrage acide / base (procédure de l'étape 2)

	Description	Valeur $x$	Incertitude type $u(x)$	Incertitude type relative $u(x) / x$
$rep$	Répétabilité	1	0.001	0.001
$m_{KHP}$	Masse de HPK	0.3888 g	0.00012 g	0.00031
$P_{KHP}$	Pureté de HPK	1.0	0.00029	0.00029
$V_{T2}$	Volume de NaOH pour le titrage d'HCl	14.89 ml	0.014 ml	0.00094
$V_{T1}$	Volume de NaOH pour le titrage du HPK	18.64 ml	0.015 ml	0.00080
$M_{KHP}$	Masse molaire du HPK	204.2212 g mol <sup>-1</sup>	0.0038 g mol <sup>-1</sup>	0.000019
$V_{HCl}$	Fraction aliquote d'HCl pour le titrage de NaOH	15 ml	0.011 ml	0.00073

A3.5 Etape 4 : Calcul de l'incertitude type composée

$c_{HCl}$  est donnée par :

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}}$$

REMARQUE : L'estimation de la répétabilité est, dans cet exemple, traitée comme un effet relatif ; l'équation complète du modèle est par conséquent :

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \times rep$$

Toutes les valeurs intermédiaires de l'expérience à deux étapes et leurs incertitudes types sont regroupées dans le Tableau A3.. A l'aide de ces valeurs :

$$c_{HCl} = \frac{1000 \times 0.3888 \times 1.0 \times 14.89}{18.64 \times 204.2212 \times 15} \times 1 = 0.10139 \text{ mol l}^{-1}$$

Les incertitudes associées à chaque composante sont composées selon :

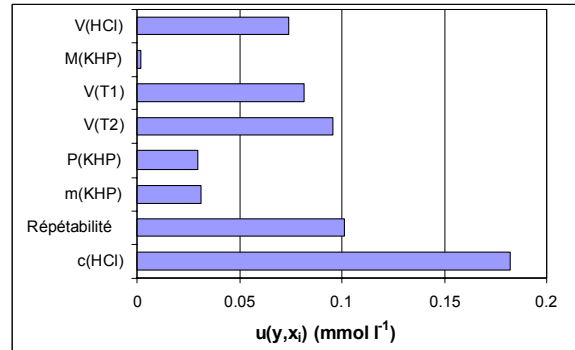
$$\begin{aligned} \frac{u_c(c_{HCl})}{c_{HCl}} &= \sqrt{\left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T2})}{V_{T2}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T1})}{V_{T1}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{HCl})}{V_{HCl}}\right)^2 + u(rep)^2} \\ &= \sqrt{0.00031^2 + 0.00029^2 + 0.00094^2 + 0.00080^2 + 0.000019^2 + 0.00073^2 + 0.001^2} \\ &= 0.0018 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow u_c(c_{HCl}) = c_{HCl} \times 0.0018 = 0.00018 \text{ mol l}^{-1}$$

Il est possible d'utiliser une méthode de tableur (voir Annexe E) pour simplifier le calcul de l'incertitude type composée ci-dessus. Le tableur renseigné avec les valeurs appropriées est présenté dans le Tableau A3., accompagné d'une explication.

Les dimensions des différentes contributions peuvent être comparées à l'aide d'un histogramme. La Figure A3. présente les valeurs des contributions  $|u(y,x_i)|$  tirées du Tableau A3..

Figure A3.6 : Incertitudes dans le titrage acide / base



L'incertitude élargie  $U(c_{HCl})$  est calculée en multipliant l'incertitude type composée par un facteur d'élargissement égal à 2 :

$$U(c_{HCl}) = 0.00018 \times 2 = 0.0004 \text{ mol l}^{-1}$$

La concentration de la solution d'HCl est :  $(0.1014 \pm 0.0004) \text{ mol l}^{-1}$

Tableau A3.3 : Titrage acide / base – calcul de l'incertitude à l'aide du tableur

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1			rep	m(HPK)	P(HPK)	V(T2)	V(T1)	M(HPK)	V(HCl)
2		Valeur	1.0	0.3888	1.0	14.89	18.64	204.2212	15
3		Incertitude	0.001	0.00012	0.00029	0.014	0.015	0.0038	0.011
4									
5	rep	1.0	1.001	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
6	m(HPK)	0.3888	0.3888	0.38892	0.3888	0.3888	0.3888	0.3888	0.3888
7	P(HPK)	1.0	1.0	1.0	1.00029	1.0	1.0	1.0	1.0
8	V(T2)	14.89	14.89	14.89	14.89	14.904	14.89	14.89	14.89
9	V(T1)	18.64	18.64	18.64	18.64	18.64	18.655	18.64	18.64
10	M(HPK)	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2250	204.2212
11	V(HCl)	15	15	15	15	15	15	15	15.011
12									
13	c(HCl)	0.101387	0.101489	0.101418	0.101417	0.101482	0.101306	0.101385	0.101313
14	u(y, x <sub>i</sub> )		0.000101	0.000031	0.000029	0.000095	- 0.000082	- 0.0000019	- 0.000074
15	u(y) <sup>2</sup> , u(y, x <sub>i</sub> ) <sup>2</sup>	3.34E-8	1.03E-8	9.79E-10	8.64E-10	9.09E-9	6.65E-9	3.56E-12	5.52E-9
16									
17	u(c(HCl))	0.00018							

Les valeurs des paramètres sont données sur la seconde ligne de C2 à I2. Leurs incertitudes types sont introduites sur la ligne inférieure (C3-I3). Le tableur copie les valeurs de C2-I2 dans la seconde colonne de B5 à B11. Le résultat (c(HCl)) obtenu à partir de ces valeurs est donné en B13. La ligne C5 présente la valeur de la répétabilité de C2 plus son incertitude donnée en C3. Le résultat du calcul utilisant les valeurs C5-C11 est donné en C13. Les colonnes de D à I suivent une procédure similaire. Les valeurs présentées sur la ligne 14 (C14-I14) sont les différences de la ligne (C13-H13) diminuées de la valeur donnée en B13. Sur la ligne 15 (C15-I15) les valeurs de ligne 14 (C14-I14) sont élevées au carré et additionnées pour donner la valeur indiquée en B15. B17 donne l'incertitude type composée, qui est la racine carrée de B15.

### A3.6 Aspects particuliers de l'exemple de titrage

Trois aspects particuliers de l'expérience de titrage seront envisagés dans la seconde partie de l'exemple. Il est intéressant de voir quel effet auraient les variations dans la mise au point expérimentale ou dans l'exécution du titrage sur le résultat final et son incertitude type composée.

#### Influence d'une température ambiante moyenne de 25°C

Pour les analyses courantes, les analystes corrigent rarement l'effet systématique de la température dans le laboratoire qui s'exerce sur le volume. Ce problème concerne l'incertitude introduite par les corrections nécessaires.

Les dispositifs de mesure volumétrique sont étalonnés à une température de 20°C. Mais il est rare qu'un laboratoire d'analyses soit équipé d'un régulateur de température qui maintienne la température ambiante à ce degré. A titre d'exemple, évaluez la correction nécessaire pour une température ambiante moyenne de 25°C.

Le résultat analytique final est calculé à l'aide des volumes corrigés et non avec les volumes étalonnés à 20°C. Un volume est corrigé pour ce qui est de l'effet de la température selon l'expression :

$$V' = V[1 - \alpha(T - 20)]$$

où

$V'$  : volume réel à la température moyenne  $T$

$V$  : volume étalonné à 20°C

$\alpha$  : coefficient de dilatation d'une solution aqueuse [°C<sup>-1</sup>]

$T$  : température observée dans le laboratoire [°C]

L'équation du mesurande doit être réécrite :

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \cdot \frac{V'_{T2}}{V'_{T1} \cdot V'_{HCl}}$$

Le fait d'introduire les termes de la correction de la température donne :

$$\begin{aligned} c_{HCl} &= \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \cdot \frac{V'_{T2}}{V'_{T1} \cdot V'_{HCl}} \\ &= \left( \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \right) \\ &\quad \times \left( \frac{V_{T2}[1 - \alpha(T - 20)]}{V_{T1}[1 - \alpha(T - 20)] \cdot V_{HCl}[1 - \alpha(T - 20)]} \right) \end{aligned}$$

Il est possible de simplifier cette expression en supposant que la température moyenne  $T$  et que le coefficient de dilatation d'une solution aqueuse  $\alpha$  sont les mêmes pour les trois volumes :

$$c_{HCl} = \left( \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \right) \times \left( \frac{V_{T2}}{V_{T1} \cdot V_{HCl} \cdot [1 - \alpha(T - 20)]} \right)$$

Cette expression donne un résultat légèrement différent pour la concentration d'HCl à 20°C :

$$c_{HCl} = \frac{1000 \times 0.3888 \times 1.0 \times 14.89}{204.2236 \times 18.64 \times 15 \times [1 - 2.1 \times 10^{-4} (25 - 20)]} = 0.10149 \text{ mol l}^{-1}$$

Le chiffre est encore situé dans l'intervalle donné par l'incertitude type composée du résultat à une température moyenne de 20°C, aussi le résultat n'est-il pas significativement affecté. La variation n'affecte pas non plus l'évaluation de l'incertitude type composée, parce qu'une variation de température de  $\pm 4^\circ\text{C}$  à la température ambiante moyenne de 25°C est encore assumée.

Détection visuelle du point d'équivalence

Un biais est introduit si l'on se sert de phénolphthaléine comme indicateur pour détecter visuellement le point d'équivalence, au lieu d'un système automatique de titrage qui déduit le point d'équivalence de la courbe de pH. Le virement de la couleur qui passe du translucide au rouge/pourpre survient entre pH 8.2 et 9.8 ce qui conduit à un volume en excès, introduisant ainsi un biais comparé à la détection du point d'équivalence réalisée avec un pH-mètre. Des études ont montré que le volume en excès est proche de 0,05 ml avec une incertitude type pour parvenir à la détection visuelle du point final d'environ 0,03 ml. Ce biais résultant du volume en excès doit être envisagé dans le calcul du résultat final. Le volume réel pour obtenir la détection visuelle du point final est donné par :

$$V_{T1;Ind} = V_{T1} + V_{Excess}$$

où

$V_{T1;Ind}$  : volume d'une détection visuelle du point d'équivalence

$V_{T1}$  : volume au point d'équivalence

$V_{excess}$  : volume en excès nécessaire au virement de la couleur de la phénolphthaléine

La correction sur le volume notée ci-dessus aboutit aux modifications suivantes dans l'équation du mesurande :

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot (V_{T2;Ind} - V_{Excess})}{M_{KHP} \cdot (V_{T1;Ind} - V_{Excess}) \cdot V_{HCl}}$$

Il faut recalculer les incertitudes types  $u(V_{T2})$  et  $u(V_{T1})$  à l'aide de l'incertitude type de la détection visuelle du point d'équivalence comme la composante de l'incertitude de la répétabilité de la détection du point d'équivalence.

$$u(V_{T1}) = u(V_{T1;Ind} - V_{Excess}) = \sqrt{0.004^2 + 0.012^2 + 0.009^2 + 0.03^2} = 0.034 \text{ ml}$$

$$u(V_{T2}) = u(V_{T2;Ind} - V_{Excess}) = \sqrt{0.004^2 + 0.012^2 + 0.007^2 + 0.03^2} = 0.033 \text{ ml}$$

L'incertitude type composée :

$$u_c(c_{HCl}) = 0.0003 \text{ mol l}^{-1}$$

est nettement plus grande que précédemment.

Triple détermination permettant d'obtenir le résultat final

L'expérience en deux étapes est réalisée trois fois dans le but d'obtenir le résultat final. La triple détermination est supposée diminuer la contribution résultant de la répétabilité et réduire ainsi l'incertitude globale.

Comme il est indiqué dans la première partie de cet exemple, toutes les variations d'une mesure à l'autre sont regroupées en une seule composante qui représente la répétabilité globale de l'expérience comme indiqué sur le diagramme des causes et des effets (Figure A3.5).

Les composantes de l'incertitude sont quantifiées de la manière suivante :

Masse  $m_{KHP}$

Linéarité :  $0.15/\sqrt{3} = 0.087 \text{ mg}$

$$\Rightarrow u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \times 0.87^2} = 0.12 \text{ mg}$$

Pureté  $P_{KHP}$

Pureté :  $0.0005/\sqrt{3} = 0.00029$

Volume  $V_{T2}$

Etalonnage :  $0.03/\sqrt{6} = 0.012 \text{ ml}$

Température :

$$15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.007 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow u(V_{T2}) = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2} = 0.014 \text{ ml}$$

Répétabilité

L'écart-type moyen à long terme est égal à 0,001 (en tant qu'écart-type relatif) pour l'expérience de la triple détermination. Il n'est pas recommandé d'utiliser l'écart-type réel obtenu à partir des trois déterminations parce que cette valeur a elle-même une incertitude de 52 %. On divise l'écart-type égal à 0,001 par la racine carrée  $\sqrt{3}$  pour obtenir l'incertitude type de la triple détermination (trois mesures distinctes) :

$$Rep = 0.001/\sqrt{3} = 0.00058 \text{ (en tant qu'écart type relatif)}$$

Volume  $V_{HCl}$

Etalonnage :  $0.02/\sqrt{6} = 0.008 \text{ ml}$

Température :  $15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.007 \text{ ml}$

$$\Rightarrow u(V_{HCl}) = \sqrt{0.008^2 + 0.007^2} = 0.01 \text{ ml}$$

Masse molaire  $M_{KHP}$

$$u(M_{KHP}) = 0.0038 \text{ g mol}^{-1}$$

Volume  $V_{T1}$

Etalonnage :  $0.03/\sqrt{6} = 0.12 \text{ ml}$

Température :

$$19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.009 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow u(V_{T1}) = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2} = 0.015 \text{ ml}$$

Toutes les valeurs des composantes de l'incertitude sont résumées dans le Tableau A3.4. L'incertitude type composée est égale à  $0,00016 \text{ mol l}^{-1}$ , ce qui représente une diminution très modeste résultant de la triple détermination. La comparaison des contributions des incertitudes sur l'histogramme, présentée sur la Figure A3., met l'accent sur quelques-unes des raisons qui justifient ce résultat. Bien que la contribution de la répétabilité soit nettement diminuée, les contributions

des incertitudes volumétriques demeurent, limitant d'autant l'amélioration.

Figure A3.7 : Valeurs et incertitudes du titrage acide / base dupliqué

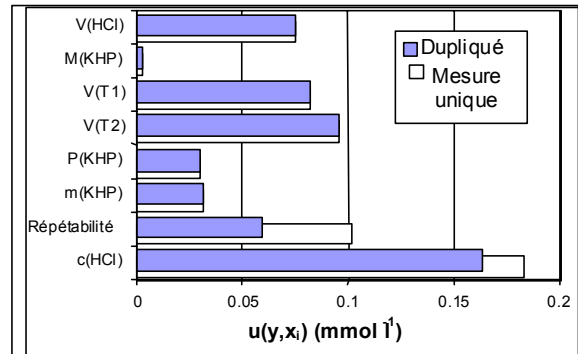


Tableau A3.4 : Valeurs et incertitudes du titrage acide / base dupliqué

	Description	Valeur $x$	Incertitude type $u(x)$	Incertitude type relative $u(x) / x$
$Rep$	Répétabilité de la détermination	1,0	0,00058	0,00058
$m_{KHP}$	Masse du HPK	0,3888 g	0,00013 g	0,00033
$P_{KHP}$	Pureté du HPK	1,0	0,00029	0,00029
$V_{T2}$	Volume de NaOH pour le titrage d'HCl	14,90 ml	0,014 ml	0,00094
$V_{T1}$	Volume de NaOH pour le titrage de HPK	18,65 ml	0,015 ml	0,0008
$M_{KHP}$	Masse molaire du HPK	204,2212 g mol <sup>-1</sup>	0,0038 g mol <sup>-1</sup>	0,000019
$V_{HCl}$	Fraction aliquote d'HCl pour le titrage de NaOH	15 ml	0,01 ml	0,00067

### Exemple A4 : Estimation de l'incertitude déduite des études internes de validation. Détermination des pesticides organophosphorés dans le pain.

Résumé

**Objectif :**

La quantité d'un résidu de pesticide organophosphoré dans le pain est déterminée à l'aide d'une extraction et d'un dosage par chromatographie en phase gazeuse (CG).

**Procédure de mesure :**

Les étapes nécessaires à la détermination de la quantité de résidu de pesticide organophosphoré sont indiquées sur la Figure A4.1

**Mesurage :**

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \cdot F_{hom} \text{ mg kg}^{-1}$$

où

$P_{op}$  : Taux de pesticide dans l'échantillon [mg kg<sup>-1</sup>]

$I_{op}$  : Intensité maximale du pic de l'extrait d'échantillon

$c_{ref}$  : Concentration de l'étalon de référence [µg ml<sup>-1</sup>]

$V_{op}$  : Volume final de l'extrait [ml]

$I_{ref}$  : Intensité maximale du pic de l'étalon de référence

$Rec$  : Rendement

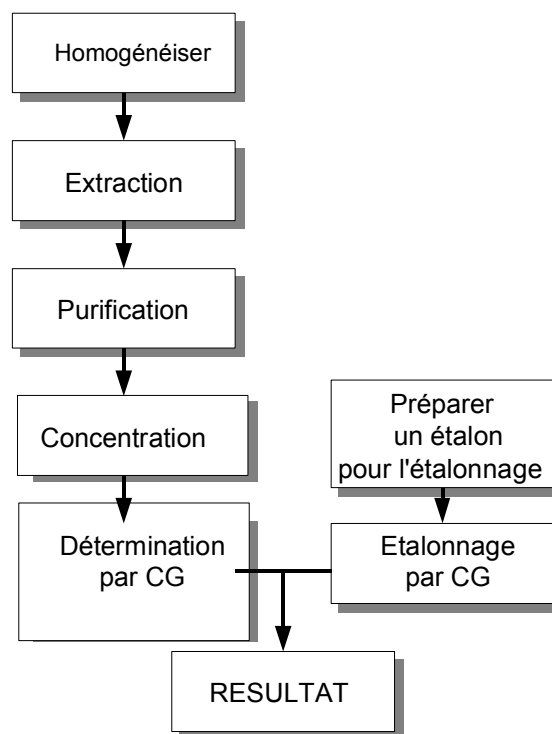
$m_{sample}$  : Masse du sous-échantillon étudié [g]

$F_{hom}$  : Facteur de correction relatif à l'inhomogénéité de l'échantillon

**Identification des sources d'incertitude :**

Les principales sources d'incertitude sont indiquées sur le diagramme des causes et des effets sur la Figure A4.2.

Figure A4.1 : Analyse des pesticides organophosphorés



**Quantification des composantes de l'incertitude :**

Fondées sur les données d'une validation interne, les trois contributions majeures sont énumérées dans le Tableau A4.1 et représentées sous forme d'un diagramme visible sur la Figure A4.3 (valeurs tirées du Tableau A4.5).

Tableau A4.1 : Incertitudes dans l'analyse des pesticides

Description	Valeur $x$	Incertitude type $u(x)$	Incertitude type relative $u(x) / x$	Commentaires
Répétabilité (1)	1,0	0,27	0,27	Basée sur des essais dupliqués de différents types d'échantillons
Biais ( $Rec$ ) (2)	0,9	0,043	0,048	Echantillons dopés
Autres sources (3) (Homogénéité)	1,0	0,2	0,2	Estimation fondée sur les hypothèses d'un modèle
$P_{op}$	--	--	0,34	Incertitude type relative

Figure A4.2 : Sources d'incertitudes dans l'analyse des pesticides

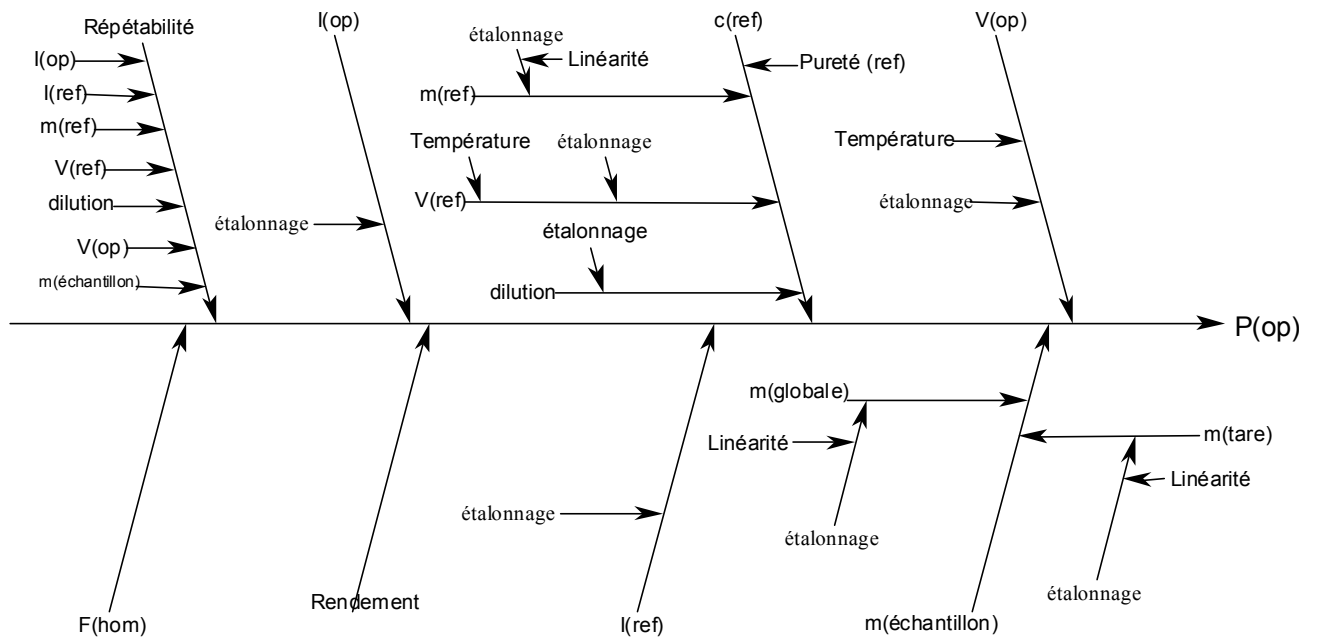
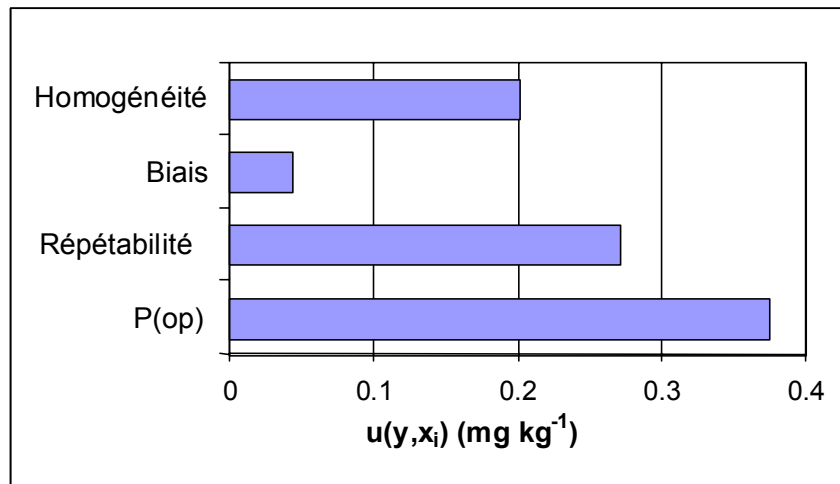


Figure A4.3 : Incertitudes sur l'analyse des pesticides



Les valeurs de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  sont tirées du Tableau A4.5

## Exemple A4 : Détermination des pesticides organophosphorés dans le pain. Discussion détaillée.

### A4.1 Introduction

Cet exemple illustre comment tirer profit des données de validation interne pour quantifier l'incertitude des mesures. Le but de la mesure est de déterminer la quantité d'un résidu donné de pesticide organophosphoré dans le pain. Le schéma de la validation et les expériences établissent la traçabilité à l'aide de mesures réalisées sur des échantillons dopés. On suppose que l'incertitude due à une différence quelconque dans la réponse de la mesure obtenue avec le ajout dosé et avec l'analyte dans l'échantillon est faible comparée à l'incertitude totale sur le résultat.

### A4.2 Etape 1 : Spécification

La spécification du mesurande pour des méthodes analytiques plus approfondies est plus satisfaisante si l'on procède à une description exhaustive des différentes étapes de la méthode analytique et que l'on fournit l'équation du mesurande.

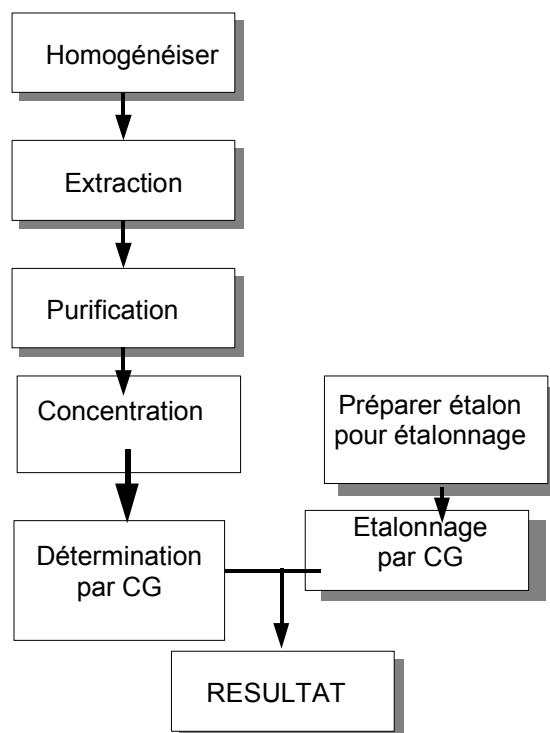
#### Procédure

La procédure de la mesure est illustrée schématiquement sur la Figure A4.4. Les étapes distinctes sont :

- i) Homogénéisation : On divise l'ensemble de l'échantillon en petits (approx. 2 cm) fragments, on en choisit de façon aléatoire 15 parmi eux, et on homogénéise le sous échantillon. Lorsque l'on suppose que l'échantillon est inhomogène on procède à un ré-échantillonnage (aliquotage) avant de faire le mélange.
- ii) La pesée des sous-échantillons destinés à l'analyse donne la masse  $m_{sample}$
- iii) Extraction : Extraction quantitative de l'analyte avec du solvant organique, décantation et séchage à travers une colonne de sulfate de sodium, et concentration de l'extrait à l'aide d'un appareil Kuderna-Danish.
- iv) Extraction liquide-liquide :
- v) Séparation liquide acétonitrile / hexane, lavage de l'extrait d'acétonitrile avec de l'hexane, séchage de la couche d'hexane sur une colonne de sulfate de sodium.
- vi) Concentration de l'extrait lavé en évaporant l'extrait avec du gaz jusqu'à atteindre pratiquement la siccité.
- vii) Dilution jusqu'à l'obtention d'un volume type  $V_{op}$  (approx. 2 ml) dans un tube gradué de 10 ml.
- viii) Mesure : Injection et mesure par CG d'un extrait d'échantillon de 5  $\mu$ l pour obtenir l'intensité maximum du pic  $I_{op}$ .
- ix) Préparation d'un étalon de 5  $\mu$ g ml<sup>-1</sup> environ (concentration réelle  $c_{ref}$ ).

- x) Etalonnage de la CG à l'aide de l'étalon préparé, injection et mesure par CG de 5  $\mu$ l de l'étalon pour donner un pic d'intensité maximale de référence  $I_{ref}$ .

Figure A4.4 : Analyse des pesticides organophosphorés



#### Calcul

La concentration  $c_{op}$  dans l'échantillon final est donnée

$$\text{par : } c_{op} = c_{ref} \cdot \frac{I_{op}}{I_{ref}} \quad \mu\text{g ml}^{-1}$$

Et l'estimation  $P_{op}$  du taux de pesticide dans l'échantillon en vrac (en mg kg<sup>-1</sup>) est donnée par :

$$P_{op} = \frac{c_{op} \cdot V_{op}}{Rec \cdot m_{sample}} \quad \text{mg kg}^{-1}$$

ou, en remplaçant  $c_{op}$ ,

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \quad \text{mg kg}^{-1}$$

où

$P_{op}$  : Teneur en pesticide de l'échantillon [mg kg<sup>-1</sup>]

$I_{op}$  : Intensité maximale du pic de l'extrait de l'échantillon

$c_{ref}$  : Concentration de l'étalon de référence [ $\mu$ g ml<sup>-1</sup>]

$V_{op}$  : Volume final de l'extrait [ml]



$I_{ref}$  : Intensité maximale du pic de l'étalon de référence  
 $Rec$  : Rendement  
 $m_{sample}$  : Masse du sous-échantillon étudié [g]

**Portée**

La méthode analytique s'applique à un éventail restreint de pesticides semblables sur le plan chimique à des taux compris entre 0,01 et 2 mg kg<sup>-1</sup> ayant différentes sortes de pains comme matrices.

**A4.3 Etape 2 : Identification et analyse des sources d'incertitude**

Le fait de tracer un diagramme des causes et des effets permet de mieux identifier toutes les sources principales d'incertitude pour une procédure analytique aussi complexe. Les paramètres dans l'équation du mesurande sont représentés par les flèches principales du diagramme. On ajoute d'autres facteurs au diagramme, en envisageant chaque étape de la procédure analytique (A4.2), jusqu'à ce que les facteurs de contribution deviennent suffisamment insignifiants.

L'inhomogénéité de l'échantillon ne constitue pas un paramètre dans l'équation originale du mesurande, mais elle semble être un effet significatif dans la procédure analytique. On ajoute une nouvelle flèche, F(hom), représentant l'inhomogénéité de l'échantillon en conséquence sur le diagramme des causes et des effets (Figure A4.5).

Finalement, il a fallu inclure la flèche de l'incertitude due à l'inhomogénéité de l'échantillon dans le calcul du mesurande. Pour mettre en évidence l'effet des incertitudes résultant de cette source, il convient d'écrire :

$$P_{op} = F_{hom} \cdot \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \quad [\text{mg kg}^{-1}]$$

où  $F_{hom}$  est un facteur de correction supposé égal à un dans le calcul d'origine. Ceci montre clairement que les incertitudes sur le facteur de correction doivent être comprises dans l'estimation de l'incertitude globale. L'expression finale montre aussi comment appliquer l'incertitude.

REMARQUE : Facteurs de correction : Cette approche est tout à fait générale et peut être très utile pour mettre en évidence les hypothèses cachées. En principe, chaque mesure est associée à de tels facteurs de correction, qui sont normalement supposés égaux à un. Par exemple, l'incertitude sur  $c_{op}$  peut être exprimée en tant qu'incertitude type pour  $c_{op}$ , ou comme l'incertitude type qui représente l'incertitude sur un facteur de correction. Dans le dernier cas, la valeur est identique à l'incertitude pour  $c_{op}$  exprimée sous forme d'écart-type relatif.

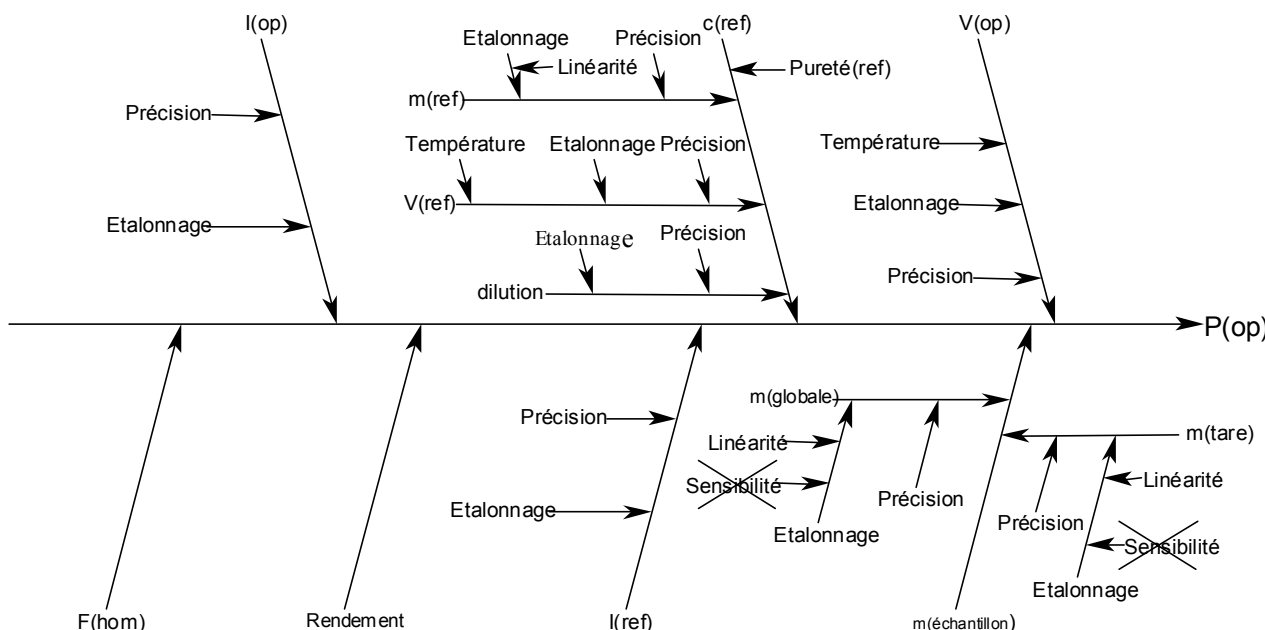
**A4.4 Etape 3 : Quantification des composantes d'incertitude**

Conformément à la section 7.7., pour la quantification des différentes composantes des incertitudes on se sert de données des études de développement et de validation réalisées en interne :

- La meilleure estimation disponible de la variation d'une mesure à l'autre du processus analytique ;
- La meilleure estimation possible du biais global ( $Rec$ ) et de son incertitude ;
- Quantification de toutes les incertitudes associées aux effets pris partiellement en compte pour les études globales des performances dans leur ensemble.

Il est nécessaire d'apporter quelques modifications au diagramme des causes et des effets pour clarifier la

Figure A4.5 : Diagramme des causes et des effets où la flèche principale correspond à l'inhomogénéité de l'échantillon



relation et la prise en compte de ces données en entrée (Figure A4.6).

REMARQUE : Dans une pratique normale, les échantillons sont analysés sous forme de petits lots, chaque lot comprenant une gamme d'étalonnage, un échantillon de contrôle du rendement pour vérifier le biais et un échantillon au hasard dupliqué pour contrôler la fidélité. Une correction est effectuée si ces contrôles mettent en évidence des écarts significatifs par rapport aux résultats obtenus pendant la validation. Ce CQ de base répond aux principales exigences concernant l'emploi des données de validation dans l'estimation de l'incertitude pour les essais courants.

Après avoir intégré l'effet supplémentaire « Répétabilité » dans le diagramme des causes et des effets, le modèle développé pour calculer  $P_{op}$  devient :

$$P_{op} = F_{hom} \cdot \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \cdot F_{Rep} \quad \text{mg kg}^{-1}$$

Eq. A4.1

C'est à dire que l'on traite la répétabilité comme un facteur de multiplication  $F_{Rep}$  au même titre que l'homogénéité. On choisit cette forme à des fins pratiques pour le calcul, comme il est possible de l'observer ci-dessous.

L'évaluation des différents effets est maintenant envisagée.

1. Etude de la fidélité

La variation globale d'une mesure à l'autre (fidélité) de la procédure analytique avait été réalisée avec plusieurs essais réalisés en double exemplaire (même échantillon homogénéisé, procédure complète d'extraction / de détermination) pour les pesticides organophosphorés typiques retrouvés dans différents échantillons de pain. Les résultats sont regroupés dans le Tableau A4.2.

Le résultat de la différence normalisée (la différence divisée par la moyenne) fournit une mesure de la variabilité globale d'une mesure à l'autre. Pour obtenir l'incertitude type relative estimée pour des déterminations uniques, on prend l'écart-type des différences normalisées et on le divise par  $\sqrt{2}$  pour corriger d'un écart-type pour des différences appariées jusqu'à l'incertitude type pour les valeurs uniques. Ceci donne une valeur pour l'incertitude type due à la variation d'une mesure à l'autre du processus analytique global, incluant la variation du rendement d'une mesure à l'autre mais excluant les effets de l'homogénéité, égale à  $0.382/\sqrt{2} = 0.27$

Figure A4.6 : Diagramme des causes et des effets après le réarrangement destiné à adapter les données de l'étude de validation

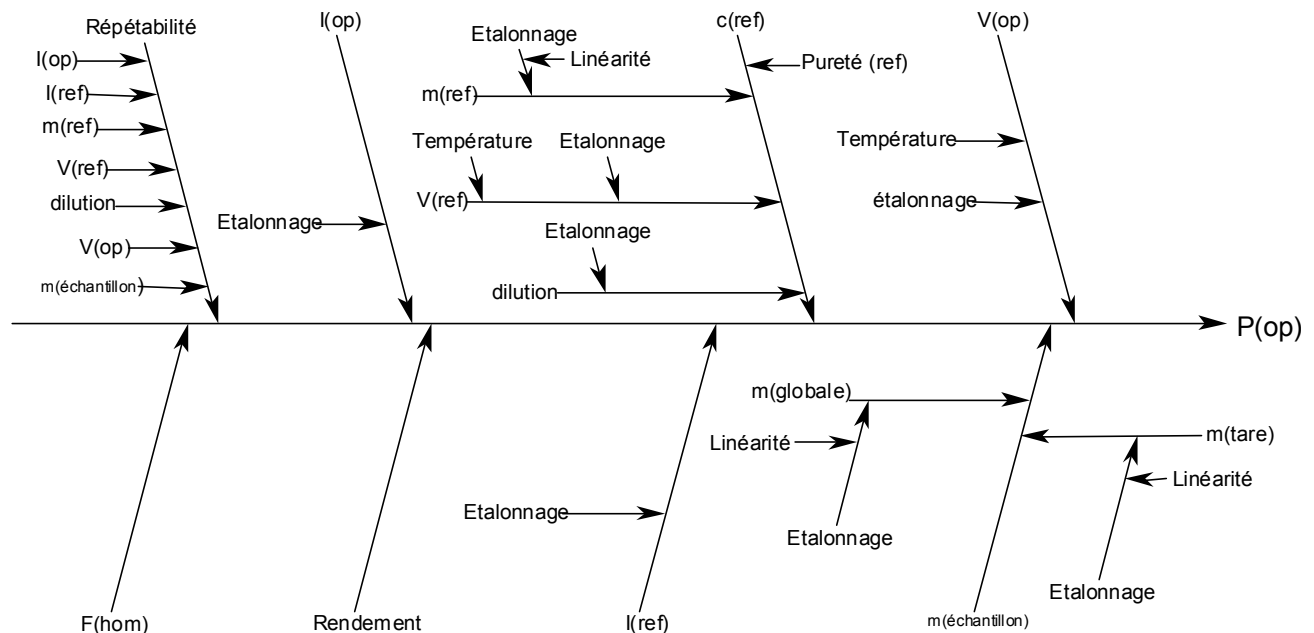


Tableau A4.2 : Résultats des analyses dupliquées de pesticides

Résidu	D1 [mg kg <sup>-1</sup> ]	D2 [mg kg <sup>-1</sup> ]	Moyenne [mg kg <sup>-1</sup> ]	Différence D1-D2	Différence / moyenne
Malathion	1.30	1.30	1.30	0.00	0.000
Malathion	1.30	0.90	1.10	0.40	0.364
Malathion	0.57	0.53	0.55	0.04	0.073
Malathion	0.16	0.26	0.21	- 0.10	- 0.476
Malathion	0.65	0.58	0.62	0.07	0.114
Méthyle de Pirimiphos	0.04	0.04	0.04	0.00	0.000
Méthyle de Chlorpyrifos	0.08	0.09	0.085	- 0.01	- 0.118
Méthyle de Pirimiphos	0.02	0.02	0.02	0.00	0.000
Méthyle de Chlorpyrifos	0.01	0.02	0.015	- 0.01	- 0.667
Méthyle de Pirimiphos	0.02	0.01	0.015	0.01	0.667
Méthyle de Chlorpyrifos	0.03	0.02	0.025	0.01	0.400
Méthyle de Chlorpyrifos	0.04	0.06	0.05	- 0.02	- 0.400
Méthyle de Pirimiphos	0.07	0.08	0.075	- 0.10	- 0.133
Méthyle de Chlorpyrifos	0.01	0.01	0.10	0.00	0.000
Méthyle de Pirimiphos	0.06	0.03	0.045	0.03	0.667

REMARQUE : A première vue, il peut sembler que des essais dupliqués fournissent des degrés de liberté insuffisants. Mais le but n'est pas d'obtenir des chiffres très exacts pour la fidélité du processus analytique pour un pesticide spécifique dans un type spécial de pain. Dans cette étude il est plus important de tester une grande variété de matériaux différents et des concentrations d'échantillon différentes, offrant un choix représentatif des pesticides organophosphorés typiques. On y parvient de la manière la plus efficace en dupliquant les essais sur de nombreux matériaux, ce qui fournit (pour l'estimation de la répétabilité) pratiquement un degré de liberté égal à un pour chaque matériau étudié en double exemplaire.

## 2. Etude du biais

Le biais de la procédure analytique avait été examiné au cours de l'étude de validation interne réalisée à l'aide d'échantillons dopés (des échantillons homogénéisés étaient séparés et une partie était dopée). Le Tableau A4.3 regroupe les résultats d'une étude à long terme d'échantillons dopés de types variés.

La ligne intéressante (soulignée en gris) est la ligne d'entrée du « pain », qui présente un rendement moyen pour quarante deux échantillons égal à 90 %, avec un écart-type ( $s$ ) de 28 %. L'incertitude type était calculée

comme étant l'écart-type à la moyenne :  $u(\overline{Rec}) = 0.28 / \sqrt{42} = 0.0432$ .

On emploie un test de signification pour déterminer si le rendement moyen est significativement différent de 1,0. Le test statistique  $t$  est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$t = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(\overline{Rec})} = \frac{(1 - 0.9)}{0.0432} = 2.315$$

Cette valeur est comparée à la valeur bilatérale critique  $t_{crit}$ , pour  $n-1$  degrés de liberté à un niveau de confiance de 95 % (où  $n$  est le nombre de résultats utilisés pour estimer  $\overline{Rec}$ ). Si  $t$  est supérieur ou égal à la valeur critique  $t_{crit}$  alors  $\overline{Rec}$  est significativement différent de 1.

$$t = 2.31 \geq t_{crit;41} \cong 2.021$$

dans cet exemple un facteur de correction ( $1/\overline{Rec}$ ) est appliqué et par conséquent  $\overline{Rec}$  est explicitement compris dans le calcul du résultat.

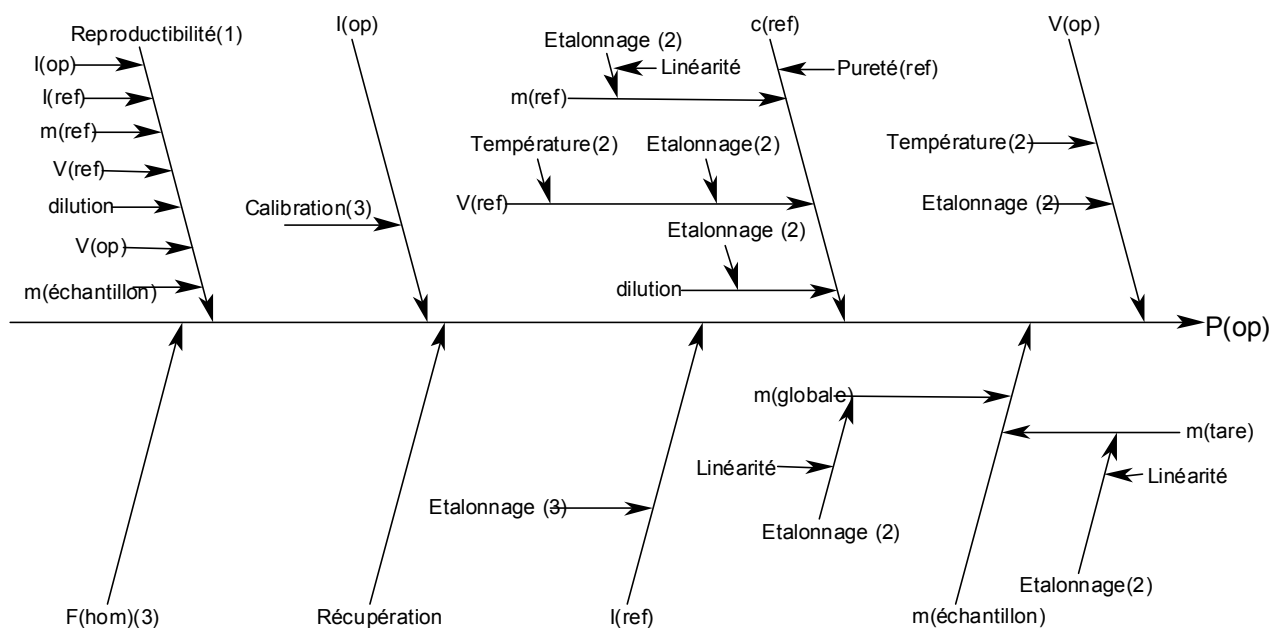
Tableau A4.3 : Résultats des études de rendement des pesticides

Substrat	Type de résidu	Conc. [mg kg <sup>-1</sup> ]	N <sup>1)</sup>	Moyenne <sup>2)</sup> [%]	s <sup>2)</sup> [%]
Huiles usées	PCB	10.0	8	84	9
Beurre	OC	0.65	33	109	12
Aliment I pour animaux	OC	0.325	100	90	9
Matières grasses I animales & végétales	OC	0.33	34	102	24
Brassicacée 1987	OC	0.32	32	104	18
Pain	OP	0.13	42	90	28
Biscottes	OP	0.13	30	84	27
Aliments à base de viande & d'os	OC	0.325	8	95	12
Aliments à base de gluten de maïs	OC	0.325	9	92	9
Aliment I à base de colza	OC	0.325	11	89	13
Aliment I à base de blé	OC	0.325	25	88	9
Aliment I à base de Soja	OC	0.325	13	85	19
Aliment I à base d'orge	OC	0.325	9	84	22

(1) Le nombre d'expériences effectuées

(2) La moyenne et l'écart-type s sont donnés sous forme de rendements exprimés en pourcentages.

Figure A4.7 : Evaluation des autres sources d'incertitude



- (1) Répétabilité ( $F_{Rep}$  dans l'équation A4.1) envisagée pendant l'étude de variabilité de la procédure analytique.
- (2) Envisagée pendant l'étude des biais de la procédure analytique.
- (3) A envisagée pendant l'évaluation des autres sources d'incertitude.

3. Autres sources d'incertitude

Le diagramme des causes et des effets sur la Figure A4. montre quelles autres sources d'incertitude sont (1) couvertes de manière appropriée par les données de la fidélité, (2) couvertes par les données du rendement ou

(3) doivent être encore examinées et éventuellement envisagées dans le calcul de l'incertitude de la mesure. Toutes les balances et les dispositifs de mesure volumétrique importants sont contrôlés régulièrement. Des études de fidélité et de rendement prennent en compte l'influence de l'étalonnage des différents

Tableau A4.4 : Incertitudes dans les analyses de pesticides

Description	Valeur $x$	Incertitude type $u(x)$	Incertitude type relative $u(x)$	Remarque
Répétabilité (1)	1.0	0.27	0.27	Essais réalisés en double exemplaire des différents types d'échantillons
Biais ( <i>Rec</i> ) (2)	0.9	0.043	0.048	Echantillons dopés
Autres sources (3) (Homogénéité)	1.0	0.2	0.2	Estimations fondées sur des hypothèses de modèles
$P_{op}$	--	--	0.34	Incertitude type relative

dispositifs de mesure volumétrique parce que pendant l'investigation des fioles et des pipettes volumétriques variées ont été utilisées. Les études exhaustives sur la variabilité, qui ont duré pendant plus de six mois, couvrent également les influences de la température ambiante sur le résultat. Les seules composantes supplémentaires qui nécessitent d'être étudiées sont la pureté du matériau de référence, l'absence de linéarité éventuelle dans la réponse de la CG (représentée par les termes 'étalonnage' pour  $I_{ref}$  et  $I_{op}$  sur le diagramme) et l'homogénéité de l'échantillon.

La pureté de l'étalon de référence selon le fabricant est égale à 99,53 % ± 0,06 %. La pureté est une source éventuelle d'incertitude supplémentaire associée à une incertitude type égale à  $0.0006/\sqrt{3} = 0.00035$  (Distribution rectangulaire). Mais la contribution est si faible (comparée, par exemple, à l'estimation de la fidélité) qu'il n'est pas risqué de négliger cette contribution.

La linéarité de la réponse se rapportant aux principaux pesticides organophosphorés dans la gamme de concentrations donnée est établie pendant les études de validation. De plus, d'après les études à plusieurs niveaux du type indiqué dans le Tableau A4.2 et le Tableau A4.3, la non-linéarité contribuerait à la fidélité observée. Il est inutile d'en tenir compte une seconde fois. L'étude de validation interne a démontré que ce n'était pas le cas.

L'homogénéité du sous échantillon de pain est la dernière source d'incertitude. Dans la littérature il n'existait pas de données sur la distribution des composés organiques à l'état de traces dans les produits du pain, en dépit d'une recherche bibliographique approfondie (à première vue c'est surprenant, mais la majorité des analystes des aliments tentent d'homogénéiser plutôt que d'évaluer séparément l'inhomogénéité). Il n'était pas commode de mesurer directement l'homogénéité. La contribution a donc été évaluée sur la base de la méthode d'échantillonnage utilisée.

Pour faciliter l'estimation, on a envisagé plusieurs scénarios possibles de distribution des résidus de pesticides et utilisé une simple distribution statistique binomiale pour calculer l'incertitude type correspondant au total des résidus contenus dans

l'échantillon analysé (voir le paragraphe A4.6). Les scénarios et les incertitudes types relatives calculées sur la quantité de pesticides présents dans l'échantillon final étaient :

- Scénario (a) Résidu réparti uniquement dans les couches supérieures : 0,58 ;
- Scénario (b) Résidu réparti uniformément à la surface: 0,20 ;
- Scénario (c) Résidu réparti uniformément dans l'échantillon, mais dont la concentration a diminué par suite d'une évaporation ou d'une décomposition survenue à proximité de la surface : 0,05-0,10 (en fonction de l'épaisseur de la « couche superficielle »).

Le scénario (a) est spécifiquement adapté à l'échantillonnage proportionnel ou à l'homogénéisation totale : C'est le cas pour les ajouts décoratifs (grains entiers) ajoutés sur une surface. Le scénario (b) est par conséquent considéré comme le pire des cas. Le scénario (c) est envisagé comme le plus probable, mais il n'est pas toujours facile de le distinguer de (b). Sur cette base, la valeur de 0,20 a été retenue.

REMARQUE : Pour obtenir plus de détails sur la modélisation de l'inhomogénéité se reporter à la dernière partie de cet exemple.

#### A4.5 Etape 4 : Calcul de l'incertitude type composée

Pendant l'étude de validation interne de la procédure analytique la répétabilité, le biais et toutes les autres sources d'incertitude réelles avaient été étudiés de manière approfondie. Leurs valeurs et leurs incertitudes sont réunies dans le Tableau A4.4.

Les valeurs relatives sont composées parce que le modèle (équation A4.1) est entièrement multiplicatif :

$$\frac{u_c(P_{op})}{P_{op}} = \sqrt{0.27^2 + 0.048^2 + 0.2^2} = 0.34$$

$$\Rightarrow u_c(P_{op}) = 0.34 \times P_{op}$$

Le tableau pour ce cas (Tableau A4.5) prend la forme indiquée dans le Tableau A4.5. Remarquez que le tableau calcule une incertitude en valeur absolue (0,377) pour un résultat nominal corrigé de 1,1111, ce qui donne une valeur de  $0.373/1.11 = 0.34$ .

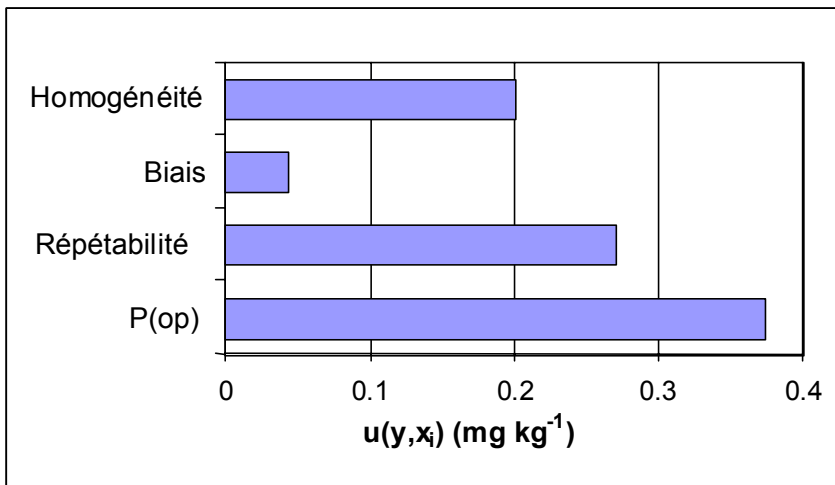
Les dimensions relatives des trois contributions différentes peuvent être comparées à l'aide d'un histogramme. La Figure A4.8 indique les valeurs  $|u(y,x_i)|$  tirées du Tableau A4.5.

La répétabilité est la contribution la plus importante à l'incertitude de la mesure. Comme cette composante découle de la variabilité globale observée dans la méthode, d'autres expériences s'avéreront nécessaires pour mettre en évidence les améliorations à apporter. Par exemple, il serait possible de diminuer l'incertitude de façon significative en homogénéisant l'ensemble du pain avant de prélever un échantillon.

On calcule l'incertitude élargie  $U(P_{op})$  en multipliant l'incertitude type composée avec un facteur d'élargissement de 2 pour donner :

$$U(P_{op}) = 0.34 \times P_{op} \times 2 = 0.68 \times P_{op}$$

Figure A4.8 : Incertitudes dans l'analyse des pesticides



Les valeurs de  $u(y,x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  sont tirées du Tableau A4.5

Tableau A4.5 : Incertitudes dans l'analyse des pesticides

	A	B	C	D	E
1			Répétabilité	Biais	Homogénéité
2		Valeur	1.0	0.9	1.0
3		Incertitude	0.27	0.043	0.2
4					
5	Répétabilité	1.0	1.27	1.0	1.0
6	Biais	0.9	0.9	0.943	0.9
7	Homogénéité	1.0	1.0	1.0	1.2
8					
9	$P_{op}$	1.1111	1.4111	1.0604	1.333
10	$u(y, x_i)$		0.30	- 0.0507	0.222
11	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	0.1420	0.09	0.00257	0.04938
12					
13	$u(P_{op})$	0.377	(0.377/1.111 = 0.34 en tant qu'incertitude type relative)		

Les valeurs des paramètres sont introduites sur la seconde ligne de C2 à E2. Les incertitudes types correspondantes sont sur la ligne inférieure (C3:E3). Le tableur copie les valeurs de C2-E2 dans la seconde colonne de B5 à B7. Le résultat calculé à partir de ces valeurs est donné en B9 (= B5 × B7 / B6, basé sur l'équation A4.1). C5 indique la valeur de la répétabilité de C2 à laquelle est ajoutée l'incertitude donnée en C3. Le résultat du calcul établi à partir des valeurs C5:C7 est donné en C9. Les colonnes D et E suivent une procédure similaire. Les valeurs indiquées sur la ligne 10 (C10:E10) correspondent aux différences de la ligne (C9:E9) diminuées de la valeur donnée en B9. Sur la ligne 11 (C11:E11) les valeurs de la ligne 10 (C10:E10) sont élevées au carré et ajoutées dans le but d'obtenir la valeur indiquée en B11. B13 donne l'incertitude type composée, qui est la racine carrée de B11.

#### A4.6 Aspect particulier : Modéliser l'inhomogénéité pour obtenir l'incertitude des pesticides organophosphorés

En supposant que toute la substance importante peut être extraite pour l'analyse quel que soit son état, le pire des cas en ce qui concerne l'inhomogénéité est le cas où une certaine partie ou certaines parties d'un échantillon renferment la totalité de la substance intéressante. Un cas plus général, mais très proche, est le cas où deux concentrations, appelées  $L_1$  et  $L_2$  de la substance sont présentes dans des parties différentes de l'ensemble de l'échantillon. On peut estimer l'effet d'une telle inhomogénéité dans le cas d'un sous-échantillonnage aléatoire à l'aide des statistiques binomiales. Les valeurs nécessaires sont la moyenne  $\mu$  et l'écart-type  $\sigma$  de la quantité de substance dans  $n$  portions égales choisies au hasard après séparation. Ces valeurs sont données par :

$$\mu = n \cdot (p_1 l_1 + p_2 l_2) \Rightarrow$$

$$\mu = n p_1 \cdot (l_1 - l_2) + n l_2 \quad [1]$$

$$\sigma^2 = n p_1 \cdot (1 - p_1) \cdot (l_1 - l_2)^2 \quad [2]$$

où  $l_1$  et  $l_2$  sont la quantité de substance dans des portions provenant des régions dans l'échantillon

contenant respectivement les fractions totales  $L_1$  et  $L_2$ , de la quantité totale  $X$ , et  $p_1$  et  $p_2$  sont les probabilités de sélectionner des portions à partir de ces régions ( $n$  doit être petit comparativement au nombre total de portions à partir desquelles le choix est fait).

Les chiffres indiqués ci-dessus ont été calculés de la manière suivante, en supposant qu'un pain typique mesure approximativement  $12 \times 12 \times 24$  cm, en utilisant une dimension pour les portions de  $2 \times 2 \times 2$  cm (total de 432 portions) et en supposant que 15 de ces portions sont choisies au hasard et homogénéisées.

##### Scénario (a)

La substance est limitée à une seule grande face (celle du haut) de l'échantillon.  $L_2$  est par conséquent nulle tout comme  $l_2$  ; et  $L_1 = 1$ . Chaque partie comprenant une partie de la surface supérieure contiendra une quantité  $l_1$  de la substance. Pour les dimensions données, de toute évidence une portion sur six (2/12) répond à ce critère,  $p_1$  est égale par conséquent à 1/6 ou

0,167, et  $l_1$  est égal à  $X/72$  (c'est-à-dire qu'il y a 72 portions « en haut »).

Ceci donne :

$$\begin{aligned}\mu &= 15 \times 0.167 \times l_1 = 2.5 l_1 \\ \sigma^2 &= 15 \times 0.167 \times (1 - 0.17) \times l_1^2 = 2.08 l_1^2 \\ \Rightarrow \sigma &= \sqrt{2.08 l_1^2} = 1.44 l_1 \\ \Rightarrow RSD &= \frac{\sigma}{\mu} = 0.58\end{aligned}$$

REMARQUE : Pour calculer la teneur  $X$  dans l'échantillon entier, on multiplie rétrospectivement  $\mu$  par  $432/15$ , ce qui donne une estimation moyenne de  $X$  de :

$$X = \frac{432}{15} \times 2.5 \times l_1 = 72 \times \frac{X}{72} = X$$

Ce résultat est typique d'un échantillonnage aléatoire ; la valeur escomptée de la moyenne est exactement la valeur moyenne de la population. Pour un échantillonnage aléatoire, il n'y a donc pas de contribution à l'incertitude globale autre que celle de la variabilité d'une mesure à l'autre, exprimée ici sous forme de  $\sigma$  ou d'écart-type (RSD).

#### Scénario (b)

La substance est uniformément répartie sur l'ensemble de la surface. En se conformant à des arguments semblables et en supposant que toutes les portions de la surface contiennent la même quantité  $l_1$  de substance,  $l_2$  est encore nulle et  $p_1$  est, à l'aide des dimensions ci-dessus, donnée par :

$$p_1 = \frac{(12 \times 12 \times 24) - (8 \times 8 \times 20)}{(12 \times 12 \times 24)} = 0.63$$

c'est-à-dire  $p_1$  est cette fraction d'échantillon située dans les 2 cm « extérieurs ». Si l'on reprend les mêmes hypothèses, alors  $l_1 = X/272$ .

REMARQUE : la variation de valeur par rapport au scénario (a)

Ceci donne :

$$\begin{aligned}\mu &= 15 \times 0.63 \times l_1 = 9.5 l_1 \\ \sigma^2 &= 15 \times 0.63 \times (1 - 0.63) \times l_1^2 = 3.5 l_1^2 \\ \Rightarrow \sigma &= \sqrt{3.5 l_1^2} = 1.87 l_1 \\ \Rightarrow RSD &= \frac{\sigma}{\mu} = 0.2\end{aligned}$$

#### Scénario (c)

La quantité de substance proche de la surface est réduite à zéro en raison de pertes par évaporation ou

pour d'autres raisons qui se sont produites. On peut examiner ce cas plus simplement en considérant que c'est le cas inverse du scénario (b), avec  $p_1 = 0.37$  et  $l_1$  égale à  $X/160$ . Ceci donne :

$$\begin{aligned}\mu &= 15 \times 0.37 \times l_1 = 5.6 l_1 \\ \sigma^2 &= 15 \times 0.37 \times (1 - 0.37) \times l_1^2 = 3.5 l_1^2 \\ \Rightarrow \sigma &= \sqrt{3.5 \times l_1^2} = 1.87 l_1 \\ \Rightarrow RSD &= \frac{\sigma}{\mu} = 0.33\end{aligned}$$

Toutefois, si la perte concerne une profondeur inférieure à la dimension de la partie enlevée, comme c'était prévisible, chaque portion contient un peu de substance et alors  $l_1$  et  $l_2$  ne seront donc ni l'une ni l'autre égales à zéro. En prenant le cas où toutes les portions externes contiennent 50 % des parties du « centre » et 50 % des parties « extérieures » de l'échantillon

$$\begin{aligned}l_1 &= 2 \times l_2 \Rightarrow l_1 = X/296 \\ \mu &= 15 \times 0.37 \times (l_1 - l_2) + 15 \times l_2 \\ &= 15 \times 0.37 \times l_2 + 15 \times l_2 = 20.6 l_2\end{aligned}$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0.37 \times (1 - 0.37) \times (l_1 - l_2)^2 = 3.5 l_2^2$$

donnant un écart-type relatif (RSD) égal à :  $1.87/20.6 = 0.09$

Dans le présent modèle, cela correspond à une profondeur de 1 cm sur laquelle la substance est perdue. L'examen d'échantillons typiques de pain révèle couramment une épaisseur pour la croûte de 1 cm ou moins et en considérant ceci comme étant la profondeur sur laquelle la substance importante est perdue (la formation de la croûte elle-même atténue les pertes en dessous de cette profondeur), il s'ensuit que des variantes réalistes du scénario (c) donneront lieu à des valeurs de  $\sigma/\mu$  qui n'excéderont pas 0,09.

REMARQUE : Dans ce cas, apparaît une diminution de l'incertitude parce que l'inhomogénéité a une échelle plus petite que la portion prise pour l'homogénéisation. En général, ceci conduira à une réduction de la contribution à l'incertitude. Il est par conséquent inutile de concevoir d'autres modèles pour les cas où de petites inclusions en plus grand nombre (comme des céréales introduites dans tout le pain) renferment des quantités disproportionnées de substance intéressante. S'il est suffisamment probable qu'une telle inclusion soit incorporée dans les portions prélevées pour l'homogénéisation, la contribution à l'incertitude ne dépassera pas l'une quelconque des incertitudes déjà calculée dans les scénarios précédents.



### Exemple A5 : Détermination du relarguage de cadmium à partir d'un objet en céramique par spectrométrie d'absorption atomique

Résumé

Objectif :

La quantité de cadmium relargué à partir d'un objet en céramique est déterminée à l'aide de la spectrométrie d'absorption atomique. La procédure employée est la méthode conventionnelle NB 6748.

Procédure de la mesure :

Les différentes étapes permettant de déterminer la quantité de cadmium libérée à partir d'un objet en céramique sont données dans le diagramme (Figure A5.1).

Mesurande :

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot d \cdot f_{acid} \cdot f_{time} \cdot f_{temp} \quad \text{mg dm}^{-2}$$

Les variables sont décrites dans le Tableau A5.1.

Identification des sources d'incertitude :

Les principales sources d'incertitude sont indiquées dans le diagramme des causes et des effets sur la Figure A5.2.

Quantification des sources d'incertitude :

Les dimensions des différentes contributions sont données dans le Tableau A5.1 et présentées sous forme de diagramme sur la Figure A5.2

Figure A5.1 : Procédure pour le métal extractible

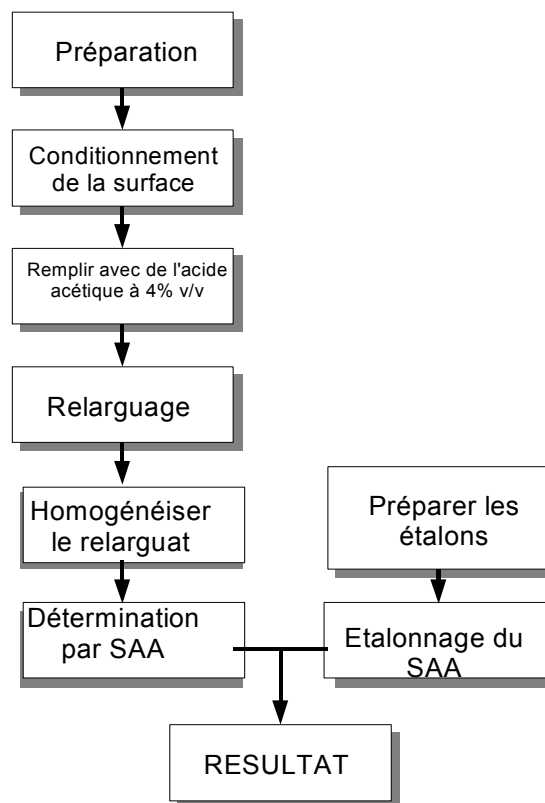


Tableau A5.1 : Incertitudes sur la détermination du cadmium extractible

	Description	Valeur $x$	Incertitude $u(x)$	type	Incertitude relative $u(x) / x$	type
$c_o$	Teneur de cadmium dans la solution d'extraction	0.26 mg l <sup>-1</sup>	0.018 mg l <sup>-1</sup>		0.069	
$D$	Facteur de dilution (si utilisé)	1.0 <small>Remarque 1</small>	0 <small>Remarque 1</small>		0 <small>Remarque 1</small>	
$V_L$	Volume du lixiviat	0.332 l	0.0018 l		0.0054	
$a_V$	Surface du récipient	2.37 dm <sup>2</sup>	0.06 dm <sup>2</sup>		0.025	
$f_{acide}$	Influence de la concentration d'acide	1.0	0.0008		0.0008	
$f_{durée}$	Influence de la durée	1.0	0.001		0.001	
$f_{temp.}$	Influence de la température	1.0	0.06		0.06	
$R$	Masse de cadmium relargué par unité de surface	0.036 mg dm <sup>-2</sup>	0.0033 mg dm <sup>-2</sup>		0.09	

Remarque 1 : Aucune dilution n'était appliquée dans le présent exemple ;  $d$  est donc exactement égal à 1.0

Figure A5.2 : Sources d'incertitude dans la détermination du cadmium susceptible d'être relargué

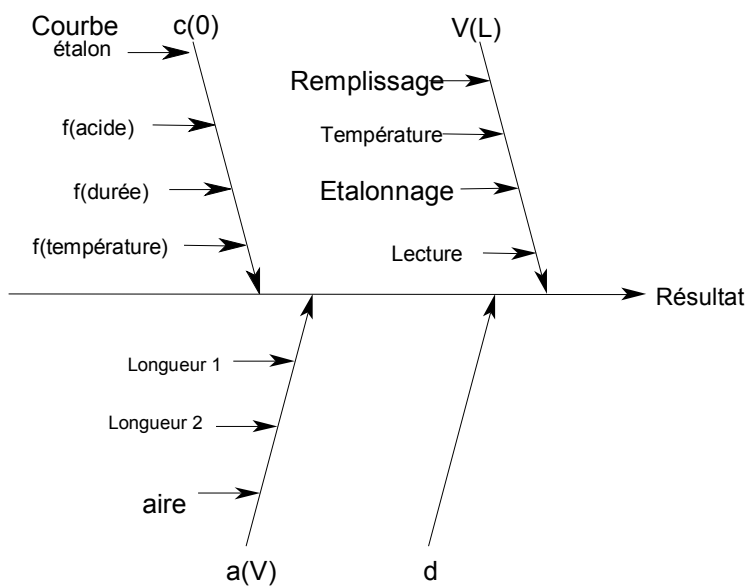
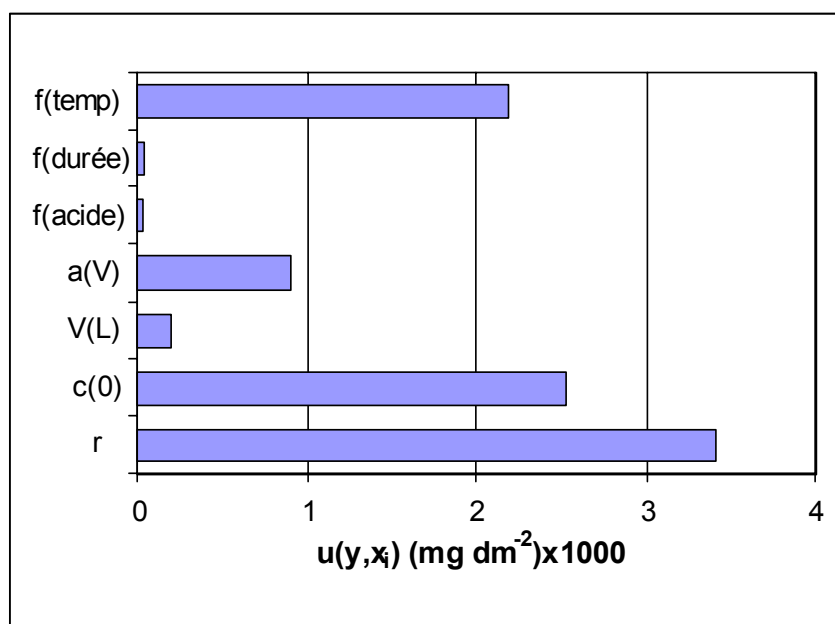


Figure A5.3 : Incertitudes sur la détermination du Cd relargué



Les valeurs de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  sont tirées du Tableau A5.4

## Exemple A5 : Détermination du relarguage de cadmium à partir d'un objet en céramique par spectrométrie d'absorption atomique. Discussion détaillée.

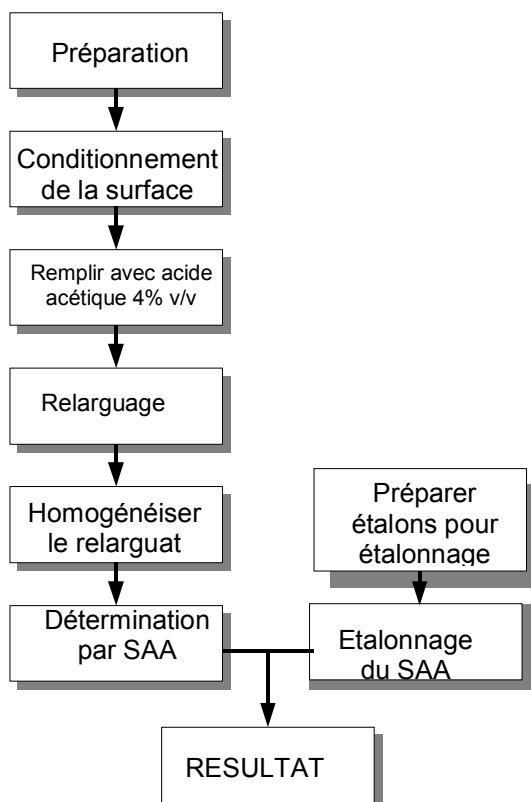
### A5.1 Introduction

Cet exemple démontre l'évaluation de l'incertitude d'une méthode conventionnelle; dans ce cas (NB 6748), la détermination de la libération de métal à partir d'un objet en céramique, d'un objet en verre, d'un objet en verre et céramique et d'un objet en émail vitrifié. On se sert de l'essai pour déterminer par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) la quantité de plomb ou de cadmium relargué par la surface de l'objet en céramique dans une solution aqueuse à 4 % (v/v) d'acide acétique. Il est attendu que les résultats obtenus avec cette méthode analytique soient seulement comparables aux autres résultats obtenus par la même méthode.

### A5.2 Etape 1 : Spécification

La procédure complète est donnée dans la Norme Britannique BS 6748:1986 « Limites de la libération des métaux à partir d'objets en céramique, de verrerie, d'objets en verre et céramique et en émail vitrifié » et cela constitue la spécification pour le mesurande. Seule une description générale est donnée ici.

Figure A5.4 : Procédure pour les métaux extractibles



*A5.2.1 Spécifications concernant l'appareil et les réactifs*  
Les spécifications concernant les réactifs affectant l'étude de l'incertitude sont :

- Une solution fraîchement préparée d'acide acétique glacial à 4 % v/v dans de l'eau, préparée par dilution de 40 ml d'acide acétique glacial dans 1 l ;
- Une solution étalon de plomb à  $(1\ 000 \pm 1)$  mg l<sup>-1</sup> dans de l'acide acétique à 4 % (v/v) ;
- Une solution étalon de cadmium à  $(500 \pm 0.5)$  mg l<sup>-1</sup> dans de l'acide acétique à 4 % (v/v).

La verrerie de laboratoire doit être une verrerie de classe B et ne doit absolument pas libérer de taux décelables de plomb ou de cadmium dans de l'acide acétique à 4 % pendant la procédure de l'essai. Le spectromètre d'absorption atomique ne doit pas avoir de limites de détection supérieures à 0,2 mg l<sup>-1</sup> pour le plomb et de plus 0,02 mg l<sup>-1</sup> pour le cadmium.

#### *A5.2.2 Procédure*

La procédure générale est illustrée de façon schématique sur la Figure A5.4. Les spécifications affectant l'estimation de l'incertitude sont :

- L'échantillon est conditionné à  $(22 \pm 2)$  °C. Quand c'est nécessaire (objets de la 'catégorie 1'), on détermine la surface de l'objet. Pour cet exemple, on a mesuré que la surface était égale à 2,37 dm<sup>2</sup> (les Tableau A5.1 et Tableau A5.3 comprennent les valeurs expérimentales pour cet exemple).
- On remplit l'échantillon conditionné avec une solution d'acide à 4 % v/v à  $(22 \pm 2)$  °C jusqu'à 1 mm du point de débordement, mesuré à partir de l'anneau supérieur de l'échantillon, ou jusqu'à 6 mm du bord extrême d'un échantillon ayant un anneau plat ou incliné.
- La quantité d'acide acétique à 4 % v/v nécessaire ou utilisée est mesurée avec une exactitude de  $\pm 2$  % (dans cet exemple, on a utilisé 332 ml d'acide acétique).
- On laisse l'échantillon au repos à  $(22 \pm 2)$  °C pendant 24 heures (à l'obscurité s'il s'agit de cadmium) en prenant soin d'éviter toute perte par évaporation.
- Après cette phase de repos, la solution est soumise à une agitation suffisante pour la rendre homogène et on prélève une fraction d'essai, on dilue si nécessaire d'un facteur *d* et on analyse par SAA, aux longueurs d'onde appropriées et dans cet exemple, on trace une courbe d'étalonnage des moindres carrés.
- Le résultat est calculé (voir ci-dessous) et rapporté comme étant la quantité de plomb et/ou de cadmium dans le volume total de la solution

d'extraction, exprimée en milligrammes de plomb ou de cadmium par décimètre carré de surface pour les objets de la catégorie 1 ou en milligrammes de plomb ou de cadmium par litre du volume pour les objets des catégories 2 et 3.

REMARQUE : Il est possible de se procurer des copies complètes de la NB 6748:1986 par courrier auprès des services clients du BSI, 389 Chiswick High Road, London W4 4AL, England - ☎ +44 (0) 208 996 9001. (ou de consulter la norme CEN-AFNOR correspondante, NdT)

**A5.3 Etape 2 : Nature et analyse des sources d'incertitude**

L'étape 1 décrit une « méthode conventionnelle ». Si on utilise une telle méthode dans son domaine d'application qui a été défini, le biais de la méthode est défini comme étant nul. En conséquence l'estimation du biais se rapporte aux performances du laboratoire et non pas au biais intrinsèque revenant à la méthode. Parce que l'on ne dispose d'aucun matériau de référence certifié pour cette méthode normalisée, un contrôle global du biais concerne le contrôle des paramètres de la méthode susceptibles d'influencer le résultat. Ces grandeurs qui ont une influence sont la durée, la température, la masse et les volumes, etc.

La concentration  $c_0$  du plomb ou du cadmium dans l'acide acétique après dilution est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique et calculée selon :

$$c_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{B_1} \text{ mg l}^{-1}$$

où

$c_0$  : concentration de plomb ou de cadmium dans la solution d'extraction [mg l<sup>-1</sup>]

$A_0$  : absorbance du métal dans l'extrait

$B_0$  : intercept avec la courbe d'étalonnage

$B_1$  : pente de la courbe d'étalonnage

Pour les récipients qui peuvent être remplis, le résultat  $r'$  est alors :

$$r' = c_0 \cdot d$$

où  $d$  est le facteur de dilution utilisé. Autrement, la méthode conventionnelle exige que le résultat soit exprimé sous forme de masse  $r$  de plomb ou de cadmium relargué par unité de surface.  $r$  est donnée par :

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d = \frac{V_L \cdot (A_0 - B_0)}{a_v \cdot B_1} \cdot d \text{ mg dm}^{-2}$$

où les paramètres supplémentaires sont :

$r$  : masse de Cd ou de Pb relargué par unité de surface [mg dm<sup>-2</sup>]

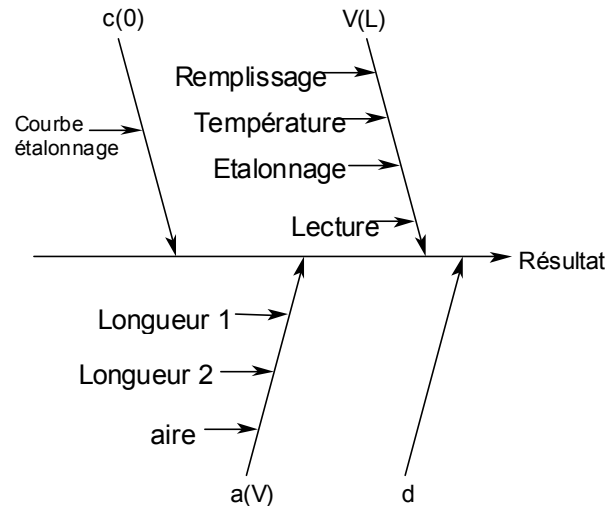
$V_L$  : le volume du lixiviat [l]

$a_v$  : la surface du récipient [dm<sup>2</sup>]

$d$  : facteur par lequel l'échantillon a été dilué

La première partie de l'équation du mesurande figurant ci-dessus est utilisée pour tracer le diagramme de départ des causes et des effets (Figure A5.5).

Figure A5.5 : Diagramme initial des causes et des effets



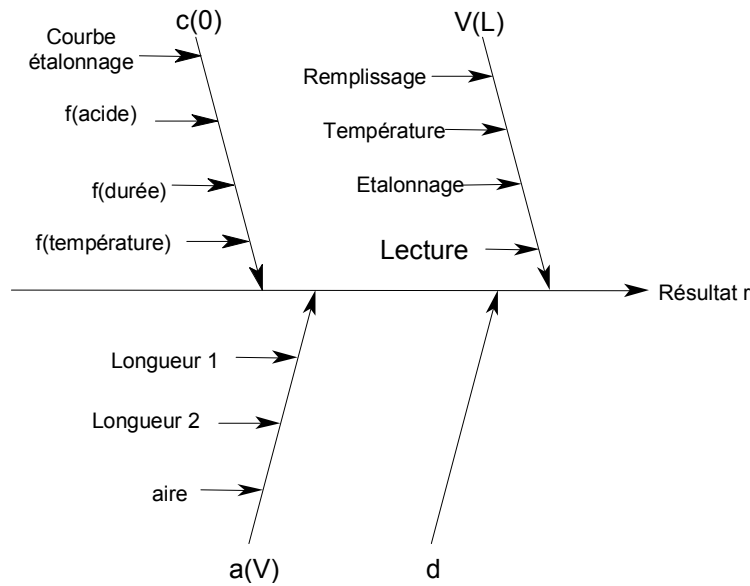
Il n'existe pas de matériau de référence certifié pour cette méthode conventionnelle avec lequel on peut évaluer les performances du laboratoire. Toutes les grandeurs susceptibles d'avoir une influence, comme la température, la durée du processus de relargage et la concentration d'acide doivent être par conséquent envisagées. Pour ajuster les grandeurs supplémentaires susceptibles d'avoir une influence on développe l'équation à l'aide des facteurs respectifs de correction conduisant à :

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d \cdot f_{acid} \cdot f_{time} \cdot f_{temp}$$

Ces facteurs supplémentaires sont aussi introduits dans le diagramme modifié des causes et des effets (Figure A5.6). Ils y sont présentés en tant qu'effets s'exerçant sur  $c_0$ .

REMARQUE : La tolérance en température que l'étalon autorise correspond au cas d'une incertitude liée à une définition incomplète du mesurande. Le fait de prendre en compte l'effet de la température permet d'estimer l'étendue des résultats que l'on pourrait enregistrer en se conformant aussi bien que possible sur le plan pratique à la méthode conventionnelle. Remarquer en particulier qu'il est impossible de décrire en tant que biais des variations sur le résultat occasionnées par des températures opératoires différentes comprises dans l'intervalle puisqu'elles reflètent des résultats obtenus conformément à la spécification.

Figure A5.6 : Diagramme des causes et des effets avec les suppositions cachées ajoutées (facteurs de correction)



**A5.4 Etape 3 : Quantifier les sources d'incertitude**

Cette étape a pour but de quantifier l'incertitude résultant de chacune des sources préalablement identifiées. On y parvient en utilisant des données expérimentales ou des hypothèses bien fondées.

Facteur de dilution d

Pour cet exemple, il est inutile de diluer la solution de relarguage et donc de prendre en compte une contribution à l'incertitude.

Volume V<sub>L</sub>

**Remplissage :** La méthode conventionnelle impose de remplir le récipient « jusqu'à 1 mm du bord ». Pour un ustensile pour la boisson ou la cuisine typique, 1 mm représentera environ 1 % de la hauteur du récipient. Le récipient sera donc rempli à 99,5 ± 0,5 % (c'est-à-dire V<sub>L</sub> sera approximativement égal à 0,995 ± 0,005 du volume du récipient).

**Température :** La température de l'acide acétique doit être égale à 22 ± 2 °C. Cet intervalle de température donne lieu à une incertitude sur le volume déterminé, due à une dilatation du volume du liquide beaucoup plus importante comparée à celle du récipient. L'incertitude type sur un volume de 332 ml, en supposant une distribution rectangulaire des températures, est égale à :

$$\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 332 \times 2}{\sqrt{3}} = 0.08 \text{ ml}$$

**Lecture :** Le volume V<sub>L</sub> utilisé doit être noté à 2 % près, en pratique, l'emploi d'une éprouvette graduée permet une exactitude d'environ 1 % (c'est-à-dire 0,01V<sub>L</sub>). On calcule l'incertitude type en supposant que la distribution est triangulaire.

Tableau A5.2 : Résultats de l'étalonnage

Concentration [mg l <sup>-1</sup> ]	1	2	3
0.1	0.028	0.029	0.029
0.3	0.084	0.083	0.081
0.5	0.135	0.131	0.133
0.7	0.180	0.181	0.183
0.9	0.215	0.230	0.216

**Etalonnage :** Le volume est étalonné conformément aux spécifications du fabricant avec une incertitude de ± 2,5 ml pour une éprouvette graduée de 500 ml. On obtient l'incertitude type en supposant que la distribution est triangulaire.

Pour cet exemple on se sert d'un volume de 332 ml et les quatre composantes de l'incertitude sont combinées conformément à :

$$u(V_L) = \sqrt{\left(\frac{0.005 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + (0.08)^2 + \left(\frac{0.01 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{2.5}{\sqrt{6}}\right)^2} = 1.83 \text{ ml}$$

Concentration de cadmium C c<sub>0</sub>

La quantité de cadmium relargué est calculée à l'aide d'une courbe d'étalonnage réalisée manuellement. A cette fin cinq étalons pour étalonnage, ayant une concentration 0,1 mg l<sup>-1</sup>, 0,3 mg l<sup>-1</sup>, 0,5 mg l<sup>-1</sup>, 0,7 mg l<sup>-1</sup> et 0,9 mg l<sup>-1</sup>, ont été préparés à partir d'un étalon de référence de cadmium à 500 ± 0,5 mg l<sup>-1</sup>. La procédure d'ajustement linéaire par les moindres carrés que l'on utilise suppose que les incertitudes des valeurs sur l'axe

des abscisses sont nettement plus faibles que l'incertitude sur les valeurs sur l'axe des ordonnées. Par conséquent les procédures habituelles de calcul de l'incertitude pour  $c_0$  reflètent uniquement l'incertitude sur l'absorbance et non l'incertitude des étalons pour étalonnage, ni les corrélations inévitables induites par une dilution successive à partir de la même solution mère. Dans ce cas, cependant, l'incertitude des étalons pour étalonnage est suffisamment faible pour être négligée. Les cinq étalons pour étalonnage étaient mesurés trois fois chacun, donnant les résultats qui figurent dans le Tableau A5.2.

La courbe d'étalonnage est donnée par :

$$A_j = c_i \cdot B_1 + B_0$$

où

$A_j$  :  $i^{\text{ème}}$  mesure de l'absorbance du  $i^{\text{ème}}$  étalon pour étalonnage

$c_i$  : concentration du  $i^{\text{ème}}$  étalon pour étalonnage

$B_1$  : pente

$B_0$  : point d'interception

Et les résultats de l'ajustement linéaire par les moindres carrés sont :

	Valeur	Ecart-type
$B_1$	0.2410	0.0050
$B_0$	0.0087	0.0029

Avec un coefficient de corrélation  $r$  de 0,997. La droite ajustée est présentée sur la Figure A5.7. L'écart-type résiduel  $S$  est égal à 0,005486.

On a mesuré deux fois cette solution de relarguat pour trouver une concentration  $c_0$  égale à 0,26 mg l<sup>-1</sup>. Le calcul de l'incertitude  $u(c_0)$  associée à la procédure d'ajustement linéaire par les moindres carrés est décrit en détail dans l'Annexe E3. Par conséquent seule une

brève description des différentes étapes du calcul est donnée ici.

$u(c_0)$  est donnée :

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

par : 
$$= \frac{0.005486}{0.241} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(0.26 - 0.5)^2}{1.2}}$$

$$\Rightarrow u(c_0) = 0.018 \text{ mg l}^{-1}$$

avec l'écart-type résiduel  $S$  donné par :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2}} = 0.005486$$

et

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 1.2$$

où

$B_1$  : pente

$p$  : nombre de mesures pour déterminer  $c_0$

$n$  : nombre de mesures nécessaires à l'étalonnage

$c_0$  : concentration de cadmium déterminée pour la solution de relarguat

$\bar{c}$  : valeur moyenne des différents étalons pour étalonnage ( $n$  nombre de mesures)

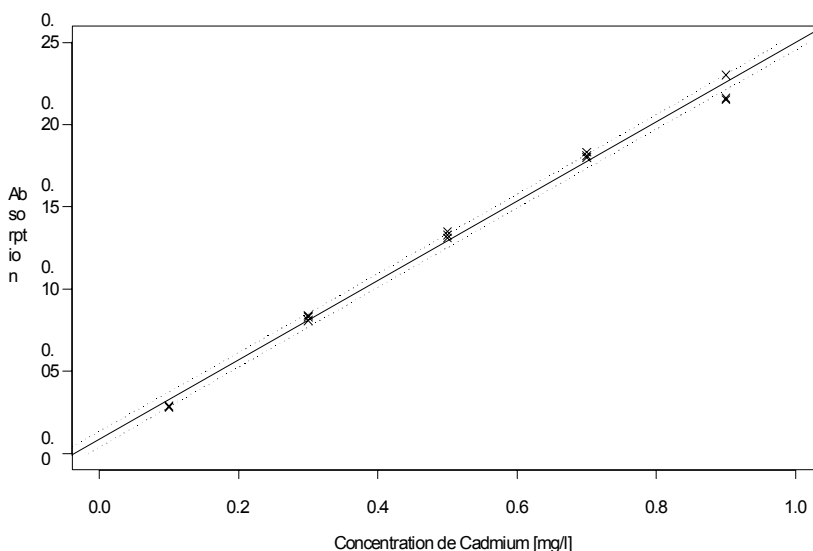
$i$  : indice correspondant au nombre d'étalons pour étalonnage

$j$  : indice correspondant au nombre de mesures effectuées pour obtenir la courbe d'étalonnage

Surface  $a_v$

Mesure de la longueur : La surface totale du récipient

Figure A5.7 : Ajustement linéaire par les moindres carrés et intervalle des incertitudes pour des déterminations faites en double exemplaire



de l'échantillon, calculée à partir des dimensions mesurées, était égale à  $2,37 \text{ dm}^2$ .

Comme l'objet est plus ou moins cylindrique mais pas parfaitement régulier, on estime que les mesures sont effectuées à 2 mm près avec un niveau de confiance de 95 %. Les dimensions typiques se situent entre 1,0 dm et 2,0 dm ce qui conduit à une incertitude estimée de la mesure des dimensions égale à 1 mm (après division de 95 % par 1,96). Les mesures de la surface nécessitent typiquement les mesures de deux longueurs, respectivement la hauteur et la largeur (c'est-à-dire 1,45 dm et 1,64 dm)

*Surface* : Puisque l'objet n'a pas une forme géométrique parfaite, il existe aussi une incertitude sur le calcul de toute surface ; dans cet exemple, on estime qu'elle contribue pour 5 % d'incertitude supplémentaires pour un niveau de confiance de 95 %.

La contribution à l'incertitude de la mesure de la longueur et de la surface elle-même sont combinées de la façon habituelle.

$$u(a_V) = \sqrt{0.01^2 + 0.01^2 + \left(\frac{0.05 \times 2.37}{1.96}\right)^2}$$

$$\Rightarrow u(a_V) = 0.06 \text{ dm}^2$$

#### Effet de la température $f_{temp}$

Plusieurs études concernant l'effet de la température sur le relarguage de métaux à partir d'un objet en céramique ont été entreprises<sup>(1-5)</sup>. En général, l'effet de la température est substantiel et l'on observe une augmentation presque exponentielle de la libération des métaux en fonction de la température jusqu'à atteindre une limite. Une seule étude<sup>1</sup> a donné une indication sur les effets des températures comprises entre 20 et 25 °C. D'après les indications graphiques présentées, la variation de la libération de métaux pour une température voisine de 25 °C est approximativement linéaire, avec un gradient de 5 % °C<sup>-1</sup> environ. Pour l'intervalle de  $\pm 2$  °C autorisé par la méthode conventionnelle ceci conduit à un facteur  $f_{temp}$  de  $1 \pm 0.1$ . Le fait de la convertir en une incertitude type donne, si on suppose que la distribution est rectangulaire :

$$u(f_{temp}) = 0.1/\sqrt{3} = 0.06$$

#### Effet de la durée $f_{durée}$

Pour un processus relativement lent comme le relarguage, la quantité relarguée sera pratiquement proportionnelle à la durée quand il s'agit de courts laps de temps. Krinitz et Franco<sup>1</sup> ont mis en évidence une variation moyenne de la concentration au cours des six dernières heures de relarguage d'environ 1,8 mg l<sup>-1</sup> dans 86 mg l<sup>-1</sup>, ce qui correspond, à environ 0,3 % / h.

Pour une durée de  $(24 \pm 0,5) \text{ h}$   $c_0$  il faudra appliquer un facteur de correction  $f_{durée}$  de  $1 \pm (0,5 \times 0,003) = 1 \pm 0,0015$ . C'est une distribution rectangulaire qui donne lieu à l'incertitude type :

$$u(f_{time}) = 0.0015/\sqrt{3} \approx 0.001$$

#### Concentration d'acide $a_{acide}$

Une étude concernant l'effet de la concentration d'acide sur la libération de plomb a montré que le fait de modifier la concentration de 4 à 5 % v/v augmentait la concentration de plomb libéré à partir d'un lot particulier de céramiques de 92,9 à 101,9 mg l<sup>-1</sup>, c'est-à-dire une variation de l' $a_{acide}$  de :  $(101.9 - 92.9)/92.9 = 0.097$  ou proche de 0,1. Une autre étude, réalisée à l'aide d'une méthode de relarguage à chaud, a permis de mettre en évidence une variation comparable (50 % de variation dans le plomb extrait pour une variation d'acide comprise entre 2 et 6 % v/v)<sup>3</sup>. En supposant que cet effet est pratiquement proportionnel à la concentration d'acide on obtient une variation estimée dans la  $f_{acide}$  d'environ 0,1 % v/v de variation de la concentration d'acide. Dans une autre expérience, la concentration et son incertitude type ont été établies à l'aide d'un titrage avec de la NaOH dont le titre est connu (3,996 % v/v  $u = 0,008$  % v/v). Le fait de prendre une incertitude de 0,008 % v/v sur la concentration d'acide suggère une incertitude sur  $f_{acide}$  égale à  $0,008 \times 0,1 = 0,0008$ . Comme l'incertitude sur la concentration d'acide est déjà exprimée sous forme d'une incertitude type, cette valeur peut être utilisée directement comme incertitude associée à la  $f_{acide}$ .

REMARQUE : En principe, il faudrait corriger la valeur de l'incertitude pour tenir compte de l'hypothèse selon laquelle l'unique étude ci-dessus est suffisamment représentative de toutes les céramiques. La présente valeur donne, toutefois, une estimation vraiment raisonnable de la grandeur de l'incertitude.

### A5.5 Etape 4 : Calcul de l'incertitude type composée

La quantité de cadmium relarguée par unité de surface, en supposant qu'il n'y a pas eu de dilution, est donnée par :

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot f_{acid} \cdot f_{time} \cdot f_{temp} \quad \text{mg dm}^{-2}$$

Les valeurs intermédiaires et leurs incertitudes types sont regroupées dans le Tableau A5.3. En se servant de ces valeurs :

$$r = \frac{0.26 \times 0.332}{2.37} \times 1.0 \times 1.0 \times 1.0 = 0.036 \text{ mg dm}^{-2}$$

Afin de calculer l'incertitude type composée d'une expression multiplicative (comme ci-dessus) on utilise les incertitudes types de chaque composante de la manière suivante :

$$\frac{u_c(r)}{r} = \sqrt{\left(\frac{u(c_0)}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_L)}{V_L}\right)^2 + \left(\frac{u(a_V)}{a_V}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{acide})}{f_{acide}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{durée})}{f_{durée}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{temp.})}{f_{temp.}}\right)^2}$$

$$= \sqrt{0.069^2 + 0.0054^2 + 0.025^2 + 0.0008^2 + 0.001^2 + 0.06^2} = 0.095$$

$$\Rightarrow u_c(r) = 0.095r = 0.0034 \text{ mg dm}^{-2}$$

L'approche plus simple du tableau permettant de calculer l'incertitude type composée figure dans le Tableau A5.4. Une description de la méthode est donnée en Annexe E.

Les contributions des différents paramètres et des grandeurs ayant une influence sur l'incertitude de la mesure sont illustrées sur la Figure A5.8, avec une comparaison de la dimension de chacune des contributions (C13:H13 sur le Tableau A5.4) et avec l'incertitude composée (B16).

On obtient l'incertitude élargie  $U(r)$  en appliquant un facteur d'élargissement de 2 :

$$U_r = 0.0034 \times 2 = 0.007 \text{ mg dm}^{-2}$$

Ainsi la quantité de cadmium libéré est mesurée selon la norme NB 6748:1986

$$(0.036 \pm 0.007) \text{ mg dm}^{-2}$$

où l'incertitude fixée est calculée avec un facteur d'élargissement égal à 2.

#### A5.6 Références pour l'exemple 5

1. B. Krinitz, V. Franco, J. AOAC 56 869-875 (1973)
2. B. Krinitz, J. AOAC 61, 1124-1129 (1978)
3. J. H. Gould, S. W. Butler, K. W. Boyer, E. A. Stelle, J. AOAC 66, 610-619 (1983)
4. T. D. Seht, S. Sircar, M. Z. Hasan, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 10, 51-56 (1973)
5. J. H. Gould, S. W. Butler, E. A. Steele, J. AOAC 66, 1112-1116 (1983)

Tableau A5.3 : Valeurs et incertitudes intermédiaires pour l'analyse du cadmium susceptible d'être relargué

	Description	Valeur	Incertitude type $u(x)$	Incertitude type relative $u(x)/x$
$c_0$	Concentration de cadmium dans la solution d'extraction	0.26 mg l <sup>-1</sup>	0.018 mg l <sup>-1</sup>	0.069
$V_L$	Volume du lixiviat	0.332 l	0.0018 l	0.0054
$A_V$	Surface du récipient	2.37 dm <sup>2</sup>	0.06 dm <sup>2</sup>	0.025
$f_{acide}$	Influence de la concentration d'acide	1.0	0.0008	0.0008
$f_{durée}$	Influence de la durée	1.0	0.001	0.001
$f_{temp.}$	Influence de la température	1.0	0.06	0.06

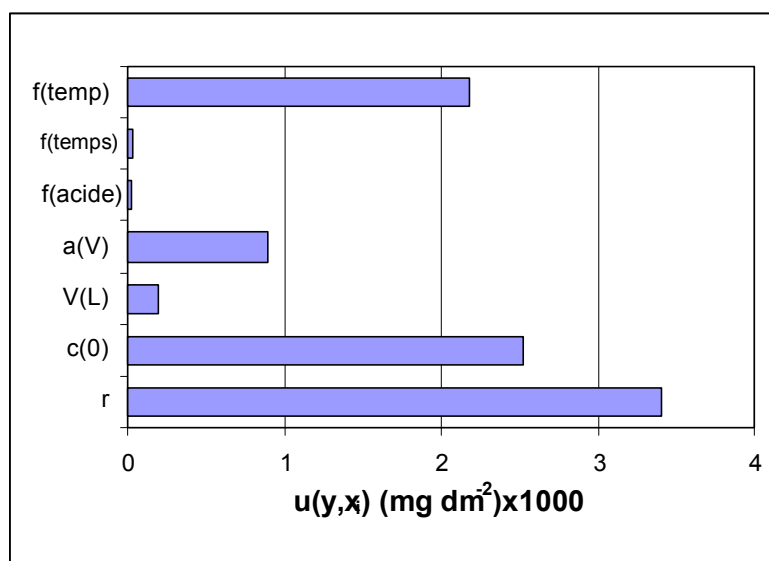


Tableau A5.4 : calcul à l'aide du tableur de l'incertitude correspondant à l'analyse du cadmium relargué

	A	B	C	D	E	F	G	H
1			$c_0$	$V_L$	$A_V$	$f_{acide}$	$f_{durée}$	$f_{temp}$
2		Valeur	0.26	0.332	2.37	1.0	1.0	1.0
3		Incertitude	0.018	0.0018	0.06	0.0008	0.001	0.06
4								
5	$c_0$	0.26	0.278	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
6	$V_L$	0.332	0.332	0.3338	0.332	0.332	0.332	0.332
7	$a_V$	2.37	2.37	2.37	2.43	2.37	2.37	2.37
8	$f_{acide}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0008	1.0	1.0
9	$f_{durée}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.001	1.0
10	$f_{temp.}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.06
11								
12	R	0.036422	0.038943	0.036619	0.035523	0.036451	0.036458	0.038607
13	$U(y, x_i)$		0.002521	0.000197	- 0.000899	0.000029	0.000036	0.002185
14	$U(y)^2,$ $u(y, x_i)^2$	1.199 E-5	6.36 E-6	3.90 E-8	8.09 E-7	8.49 E-10	1.33 E-9	4.78 E-6
15								
16	$U_c(r)$	0.0034						

Les valeurs des paramètres sont introduites sur la seconde ligne de C2 à H2 et leurs incertitudes sur la ligne ci-dessous (C3:H3). Le tableur copie les valeurs de C2:H2 dans la seconde colonne (B5:B10). Le résultat ( $r$ ) obtenu à partir de ces valeurs est donné en B12. C5 indique la valeur de  $c_0$  de C2 à laquelle est ajoutée son incertitude donnée en C3. Le résultat du calcul obtenu à partir des valeurs C5:C10 est donné en C12. Les colonnes D et H suivent la même procédure. La ligne 13 (C13:H13) indique les différences de la ligne (C12:H12) diminuées de la valeur donnée en B12. Sur la ligne 14 (C14:H14) les valeurs de la ligne 13 (C13:H13) sont élevées au carré et additionnées pour donner la valeur indiquée en B14. B16 donne l'incertitude type composée, qui est la racine carrée de B14.

Figure A5.8 : Incertitudes sur la détermination du cadmium relargué



Les valeurs de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  sont tirées du Tableau A5.4

## Exemple A6 : Détermination des fibres brutes présentes dans les aliments pour animaux

### Résumé

### Objectif

La détermination des fibres brutes à l'aide d'une méthode normalisée réglementaire.

### Procédure de la mesure

La procédure de la mesure est une procédure normalisée comprenant les étapes générales soulignées sur la Figure A6.1. On réitère ces étapes avec un échantillon de blanc pour obtenir une correction du blanc.

### Mesurande

La teneur en fibres exprimée sous forme d'un pourcentage de l'échantillon par unité de poids,  $C_{\text{fibre}}$ , est donnée par :

$$C_{\text{fibre}} = \frac{(b - c) \times 100}{a}$$

Où :

- $a$  est la masse (g) de l'échantillon. (Approximativement 1 g) ;
- $b$  est la perte de masse (g) après la réduction en cendres pendant la détermination ;
- $c$  est la perte de masse (g) après la réduction en cendres de l'essai du blanc.

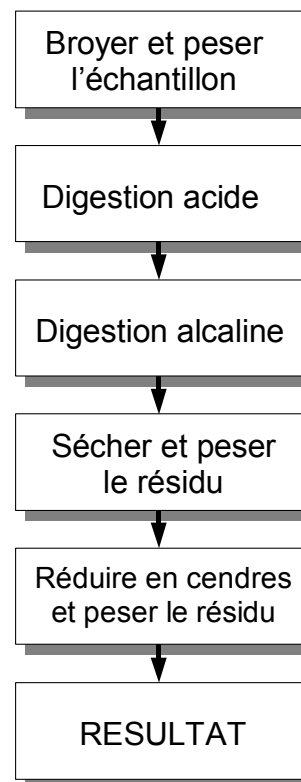
### Identification des sources d'incertitude

Un diagramme complet des causes et des effets est donné sur la Figure A6.

### Quantification des composantes d'incertitude

Les expériences de laboratoire ont montré que la méthode a été réalisée en interne d'une manière qui justifiait pleinement l'adoption des résultats de

Figure A6.1 : Détermination des fibres.



reproductibilité tirés d'une étude interlaboratoire. En général, aucune autre contribution n'était significative. Aux faibles teneurs il fallait instaurer une autorisation pour la procédure spécifique utilisée de séchage. Les estimations de l'incertitude typique qui en résultent figurent dans le tableau ci-dessous (sous forme d'incertitudes type) (Tableau A6.1).

Tableau A6.1 : Incertitudes types composées

Teneur en fibres (% p/p)	Incertitude $u_c(C_{\text{fibre}})$ (% p/p)	type	Incertitude type relative $u_c(C_{\text{fibre}}) / C_{\text{fibre}}$
2.5	$\sqrt{0.29^2 + 0.115^2} = 0.31$		0.12
5	0.4		0.08
10	0.6		0.06

## Exemple A6 : Détermination des fibres brutes dans les aliments pour animaux. Discussion détaillée

### A6.1 Introduction

Le terme de fibres brutes est défini dans la portée de la méthode comme étant la quantité de substances organiques dépourvues de matières grasses qui sont insolubles dans des milieux acides et alcalins. La procédure est normalisée et ses résultats utilisés directement. Les changements apportés à la procédure modifient le mesurande ; c'est en fait un exemple de méthode conventionnelle.

Pour cette méthode réglementaire, on disposait des résultats d'essais interlaboratoires (répétabilité et reproductibilité). Les expériences de fidélité décrites avaient été conçues dans le cadre de l'évaluation interne des performances de la méthode. Pour cette méthode il n'existe pas de matériau de référence approprié (c'est-à-dire certifié par la même méthode).

### A6.2 Etape 1 : Définition du mesurande

Une description exhaustive des différentes étapes de la méthode analytique et l'équation du mesurande permettent de définir au mieux le mesurande.

#### Procédure

La procédure, qui comprend une procédure de digestion complexe, une filtration, un séchage, une réduction en cendres et une pesée, qui est aussi répétée pour un creuset témoin de blanc, est résumée sur la Figure A6.2. L'objectif est de digérer la majorité des composants, en ne prenant pas en compte toutes les matières qui n'ont pas été digérées. La matière organique est réduite en cendres, laissant place à un résidu minéral. La différence entre le poids sec du résidu organique / minéral et le poids du résidu réduit en cendres est la « teneur en fibres ». Les principales étapes sont :

- i) Broyer l'échantillon pour le faire passer sur un tamis de 1mm ;
- ii) Peser 1 g d'échantillon dans un creuset préalablement pesé ;
- iii) Ajouter un ensemble de réactifs assurant une digestion acide aux concentrations et aux volumes fixés. Porter à ébullition pendant une durée fixée et normalisée, filtrer et laver le résidu ;
- iv) Ajouter les réactifs assurant la digestion alcaline et porter à ébullition pendant le temps nécessaire, filtrer, laver et rincer à l'acétone ;
- v) Sécher jusqu'à poids constant à une température normalisée (l'expression « poids constant » n'est pas définie dans la méthode publiée; les autres conditions de séchage comme la circulation d'air ou le degré de dispersion du résidu ne le sont pas non plus) ;
- vi) Noter le poids sec du résidu ;

- vii) Réduire en cendres à une température fixée jusqu'à « poids constant » (ce que l'on obtient en pratique en réalisant une réduction en cendres pendant une durée déterminée après des études internes) ;
- viii) Peser le résidu réduit en cendres et calculer la teneur en fibres par différence, après soustraction du poids du résidu observé pour le creuset de blanc.

#### Mesurande

La concentration en fibres exprimée sous forme d'un pourcentage de l'échantillon par poids,  $C_{\text{fibre}}$ , est donnée par :

$$C_{\text{fibre}} = \frac{(b - c) \times 100}{a}$$

Où :

- $a$  est la masse (g) de l'échantillon. Approximativement 1 g d'échantillon est prélevé à des fins d'analyse ;
- $b$  est la perte de masse (g) après réduction en cendres pendant la détermination ;
- $c$  est la perte de masse (g) après réduction en cendres pendant l'essai du blanc.

### A6.3 Etape 2 : Identification et analyse des sources d'incertitude

Un éventail de sources d'incertitudes a été identifié. Celles-ci sont présentées dans le diagramme des causes et des effets établis pour la méthode (voir la Figure A6.). On a simplifié ce diagramme pour supprimer les mesures réalisées en double en suivant les procédures en Annexe D ; cette mesure accompagnée de la suppression des composantes insignifiantes, conduit au diagramme simplifié des causes et des effets sur la Figure A6.10.

Si pour la méthode, on dispose de données d'études interne ou de données d'études interlaboratoires, l'utilisation de ces données est étroitement liée à l'évaluation des différentes contributions à l'incertitude et fait encore l'objet d'une discussion ci-après.

### A6.4 Etape 3 : Quantification des composantes de l'incertitude

#### Résultats des essais interlaboratoires

La méthode a fait l'objet d'un essai interlaboratoire. Cinq aliments différents pour animaux représentatifs des concentrations typiques en fibres et en lipides ont été analysés dans l'essai. Les laboratoires participant à l'essai ont effectué toutes les étapes de la méthode, y

compris le broyage des échantillons. Les estimations de la répétabilité et de la reproductibilité obtenues à partir de l'essai sont présentées dans le Tableau A6.2.

Au titre de l'évaluation interne de la méthode, on a conçu des expériences permettant d'évaluer la répétabilité (fidélité au sein d'un même lot) pour des aliments pour animaux ayant des concentrations en fibres similaires à celles des échantillons analysés dans l'essai interlaboratoire. Les résultats sont résumés dans le Tableau A6.2. Chaque estimation de la répétabilité interne est fondée sur 5 échantillons identiques.

Les estimations de la répétabilité obtenues en interne étaient comparables à celles obtenues avec l'essai interlaboratoires. Ceci indique que la fidélité de la méthode dans ce laboratoire particulier est similaire à celle des laboratoires qui participaient à l'essai. Il est donc admissible de se servir de l'écart-type de la reproductibilité tirée de l'essai interlaboratoires dans le décompte de l'incertitude pour la méthode. Pour achever le décompte de l'incertitude nous devons envisager s'il n'y a pas d'autres effets qui ne seraient pas couverts par l'essai interlaboratoires que nous

Figure A6.2 : Schéma illustrant les étapes de la méthode réglementaire permettant de déterminer les fibres présentes dans les aliments pour animaux

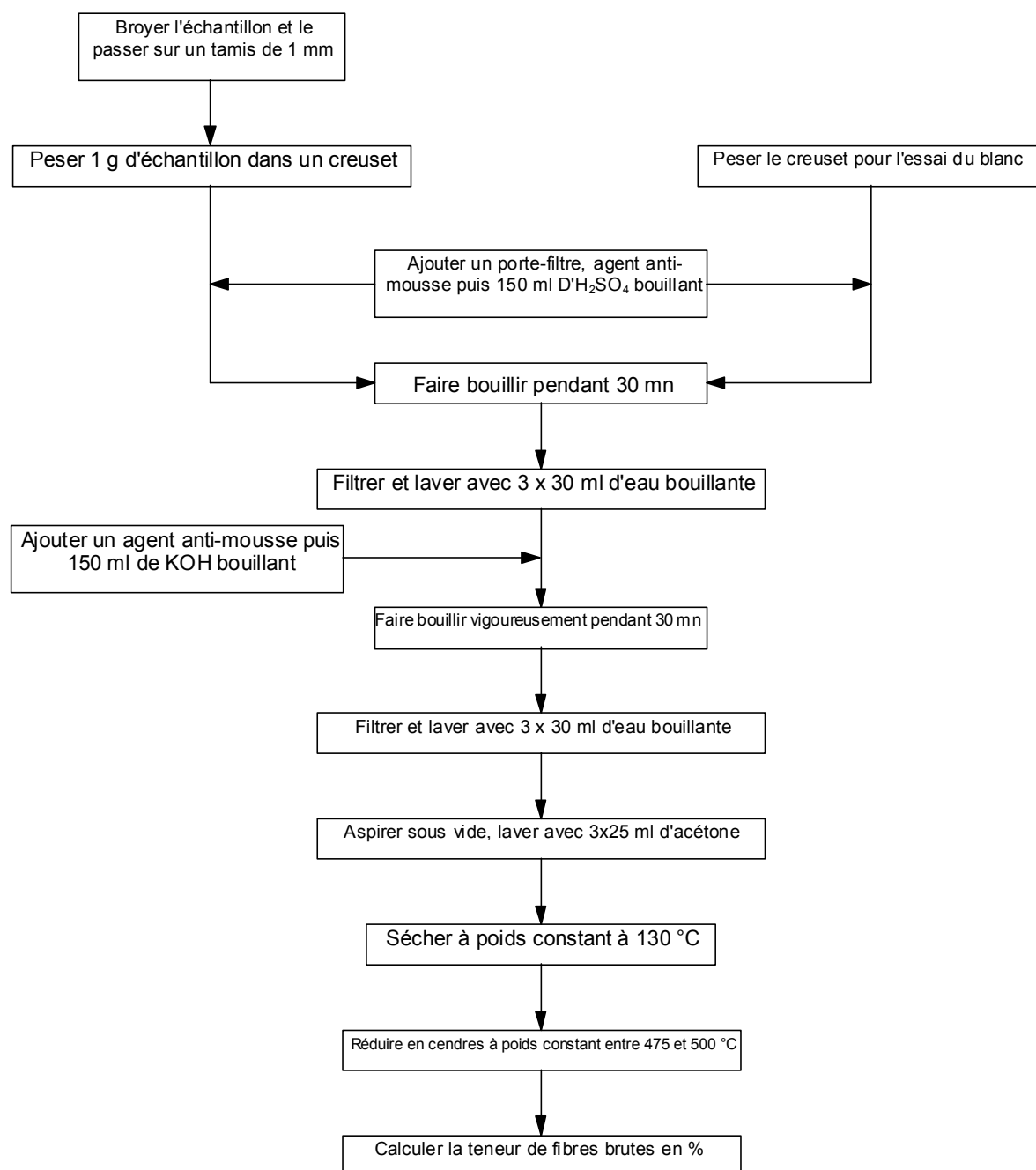


Tableau A6.2 : Résumé des résultats de l'essai interlaboratoires concernant la méthode et le contrôle interne de la répétabilité

Echantillon	Teneur en fibres (% p/p)			
	Résultats de l'essai interlaboratoires			Ecart-type de la répétabilité interne
	Moyenne	Ecart-type de la reproductibilité ( $s_R$ )	Ecart-type de la répétabilité ( $s_r$ )	
A	2.3	0.293	0.198	0.193
B	12.1	0.563	0.358	0.312
C	5.4	0.390	0.264	0.259
D	3.4	0.347	0.232	0.213
E	10.1	0.575	0.391	0.327

devons aborder. L'essai interlaboratoires portait sur différentes matrices d'échantillons et le traitement préalable des échantillons, comme les laboratoires qui y participaient recevaient des échantillons qui devaient être broyés avant analyse. Par conséquent il est inutile d'envisager encore une fois les incertitudes associées aux effets de matrices et au traitement préalable des échantillons. D'autres paramètres qui affectent le résultat concernent les conditions d'extraction et de séchage utilisées dans la méthode. Ceux-ci avaient été étudiés séparément dans le but de s'assurer que le biais des laboratoires était maîtrisé (c'est-à-dire, faible comparé à l'écart-type de la reproductibilité). Les paramètres envisagés sont discutés ci-dessous.

#### *Perte de masse lors de la réduction en cendres*

Comme il n'existe pas pour cette méthode de matériau de référence approprié, il faut évaluer le biais interne en considérant les incertitudes associées à chaque étape de la méthode. Plusieurs facteurs contribueront à l'incertitude associée à la perte de masse après la réduction en cendres :

- Concentration d'acide ;
- Concentration de base ;
- Durée de la digestion acide ;
- Durée de la digestion alcaline ;
- Température et durée du séchage ;
- Température et durée de la réduction en cendres.

#### *Concentrations des réactifs et durées des digestions*

Les effets de la concentration d'acide, de la concentration de base, de la durée de la digestion acide et de la durée de la digestion alcaline ont été étudiés dans des articles publiés précédemment. Dans ces études, l'effet des variations dans le paramètre sur le résultat de l'analyse avait été évalué. Pour chaque paramètre le coefficient de sensibilité (c'est-à-dire le taux de variation dans le résultat final en fonction des variations apportées dans le paramètre) et l'incertitude sur le paramètre avaient été calculés.

Les incertitudes données dans le Tableau A6.3 sont

faibles comparées aux chiffres de la reproductibilité présentés dans le Tableau A6.2. Par exemple, l'écart-type de la reproductibilité pour un échantillon contenant 2,3 % p/p de fibres est égal à 0,293 % p/p. L'incertitude associée aux variations de la durée de la digestion acide est estimée à 0,021 % p/p (c'est-à-dire,  $2,3 \times 0,009$ ). Nous pouvons donc négliger sans risque les incertitudes associées aux variations sur ces paramètres de la méthode.

#### *Température et durée du séchage*

Il n'existe aucune donnée à ce sujet. La méthode stipule que l'échantillon doit être séché à 130 °C à « poids constant ». Dans ce cas l'échantillon est séché pendant 3 heures à 130 °C et ensuite pesé. Il est alors encore séché pendant une heure puis pesé. L'expression à poids constant est définie dans ce laboratoire comme une variation inférieure à 2 mg entre des pesées successives. Dans une étude interne, on avait séché des échantillons dupliqués issus de quatre aliments pour animaux à 110, 130 et 150 °C et pesés après une durée de séchage de 3 et 4 heures. Dans la majorité des cas, la variation du poids entre les séchages de 3 et 4 heures était inférieure à 2 mg. Cette variation avait été par conséquent considérée comme l'estimation de l'incertitude du pire des cas sur la variation du poids lors du séchage. L'intervalle de  $\pm 2$  mg décrit une distribution rectangulaire et on le convertit en incertitude type en divisant par  $\sqrt{3}$ . L'incertitude sur le poids consigné après un séchage à poids constant est par conséquent égale à 0,00115 g. La méthode spécifie un poids d'échantillon égal à 1 g. Pour un échantillon de 1 g, l'incertitude sur le poids après séchage à poids constant correspond à une incertitude type de 0,115 % p/p sur la concentration en fibres. Cette source d'incertitude ne dépend pas de la concentration en fibres de l'échantillon. Pour chaque échantillon il y aura donc une contribution fixée de 0,115 % p/p à mettre au compte de l'incertitude, indépendamment de la concentration de fibres dans l'échantillon. Pour toutes les concentrations de fibres, cette incertitude est plus faible que l'écart-type de la reproductibilité et pour

Tableau A6.3 : Incertitudes associées aux paramètres de la méthode

Paramètre	Coefficient de sensibilité <sup>Remarque 1</sup>	Incertitude sur le paramètre	Incertitude sur le résultat final en tant que RSD <sup>Remarque 4</sup>
Concentration d'acide	0.23 (mol l <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	0.0013 mol l <sup>-1</sup> <sup>Note 2</sup>	0.00030
Concentration de base	0.21 (mol l <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	0.0023 mol l <sup>-1</sup> <sup>Note 2</sup>	0.00048
Durée de la digestion acide	0.0031 min <sup>-1</sup>	2.89 mins <sup>Note 3</sup>	0.0090
Durée de la digestion alcaline	0.0025 min <sup>-1</sup>	2.89 mins <sup>Note 3</sup>	0.0072

Remarque 1 : Les coefficients de sensibilité avaient été estimés en traçant une courbe des variations normalisées de la teneur en fibres en fonction de la force du réactif ou de la durée de la digestion. Ensuite on s'est servi d'une régression linéaire pour calculer le taux de variation du résultat de l'analyse associé aux modifications du paramètre.

Remarque 2 : Les incertitudes types sur les concentrations des solutions d'acide et de base avaient été calculées à partir des estimations de la fidélité et de l'exactitude de la verrerie volumétrique utilisée pendant leur préparation, des effets de la température etc. Voir les exemples A1-A3 pour consulter d'autres exemples de calculs des incertitudes pour les concentrations des solutions.

Remarque 3 : La méthode spécifie une durée de digestion de 30 minutes. La durée de digestion est contrôlée à  $\pm 5$  minutes près. C'est une distribution rectangulaire que l'on convertit en incertitude type en divisant par  $\sqrt{3}$ .

Remarque 4 : Le calcul de l'incertitude sur le résultat final, en tant qu'écart-type relatif, est obtenu en multipliant le coefficient de sensibilité par l'incertitude sur le paramètre.

toutes les concentrations de fibres sauf les plus faibles, elle est inférieure à 1/3 de la valeur  $s_R$ . De nouveau, on peut habituellement négliger cette source d'incertitude. Toutefois pour des concentrations en fibres faibles, cette incertitude est supérieure au 1/3 de la valeur  $s_R$  si bien qu'il faut introduire un terme supplémentaire dans le décompte de l'incertitude (voir Tableau A6.4).

#### Température et durée de la réduction en cendres

Pour la méthode il est indispensable de réduire en cendres l'échantillon entre 475 et 500 °C pendant au moins 30 minutes. Une étude portant sur l'effet des conditions de la réduction en cendres qui a été publiée a consisté à déterminer la concentration en fibres pour plusieurs combinaisons de température/durée de la réduction en cendres comprises entre 450 °C pendant 30 minutes et 650 °C pendant 3 heures. Il n'a pas été observé de différence significative entre les concentrations de fibres obtenues sous les différentes conditions. L'effet sur le résultat final de faibles variations dans la température et la durée de la réduction en cendres peut donc être considéré comme négligeable.

#### Perte de masse après réduction en cendres du blanc

Pour ce paramètre il n'existait pas de données expérimentales. Toutefois, comme il en a été discuté ci-dessus, les effets des variations sur ce paramètre sont probablement faibles.

### A6.5 Etape 4 : Calcul de l'incertitude type composée

C'est un exemple de méthode conventionnelle pour laquelle on disposait des résultats d'un essai interlaboratoires. La répétabilité interne avait été évaluée et elle était comparable à celle que prévoyait l'essai interlaboratoires. Il convient par conséquent d'employer les valeurs de  $s_R$  provenant de l'essai interlaboratoires. La discussion présentée dans l'étape 3 amène à la conclusion suivante : à l'exception de l'effet des conditions de séchage aux faibles concentrations de fibres, les autres sources d'incertitude identifiées sont toutes faibles comparativement à  $s_R$ . Dans des cas tels que celui-ci, l'estimation de l'incertitude peut être fondée sur l'écart-type de la reproductibilité,  $s_R$ , obtenu à partir de l'essai interlaboratoires. Pour des échantillons ayant une concentration en fibres de 2,5 % p/p, on a introduit un terme supplémentaire afin de prendre en compte l'incertitude associée aux conditions de séchage.

#### Incertain type

Les incertitudes types typiques pour une gamme de concentrations de fibres sont données dans le Tableau A6.4 ci-dessous.

*Incertitude élargie*

Des incertitudes élargies typiques sont données dans le Tableau A6.5 ci-dessous. Celles-ci avaient été

calculées à l'aide d'un facteur d'élargissement  $k$  égal à 2, qui confère un niveau de confiance d'environ 95 %.

Tableau A6.4 : Incertitudes type composées

Concentration en fibres (% p/p)	Incertitude type $u_c(C_{\text{fibre}})$ (% p/p)	Incertitude type relative $u_c(C_{\text{fibre}}) / C_{\text{fibre}}$
2.5	$\sqrt{0.29^2 + 0.115^2} = 0.31$	0.12
5	0.4	0.08
10	0.6	0.06

Tableau A6.5 : Incertitudes élargies

Concentration en fibres (% p/p)	Incertitude élargie $U(C_{\text{fibre}})$ (% p/p)	Incertitude élargie (% de la concentration en fibres)
2.5	0.62	25
5	0.8	16
10	0.12	12

Figure A6.9 : Diagramme des causes et des effets permettant de déterminer les fibres dans les aliments pour animaux

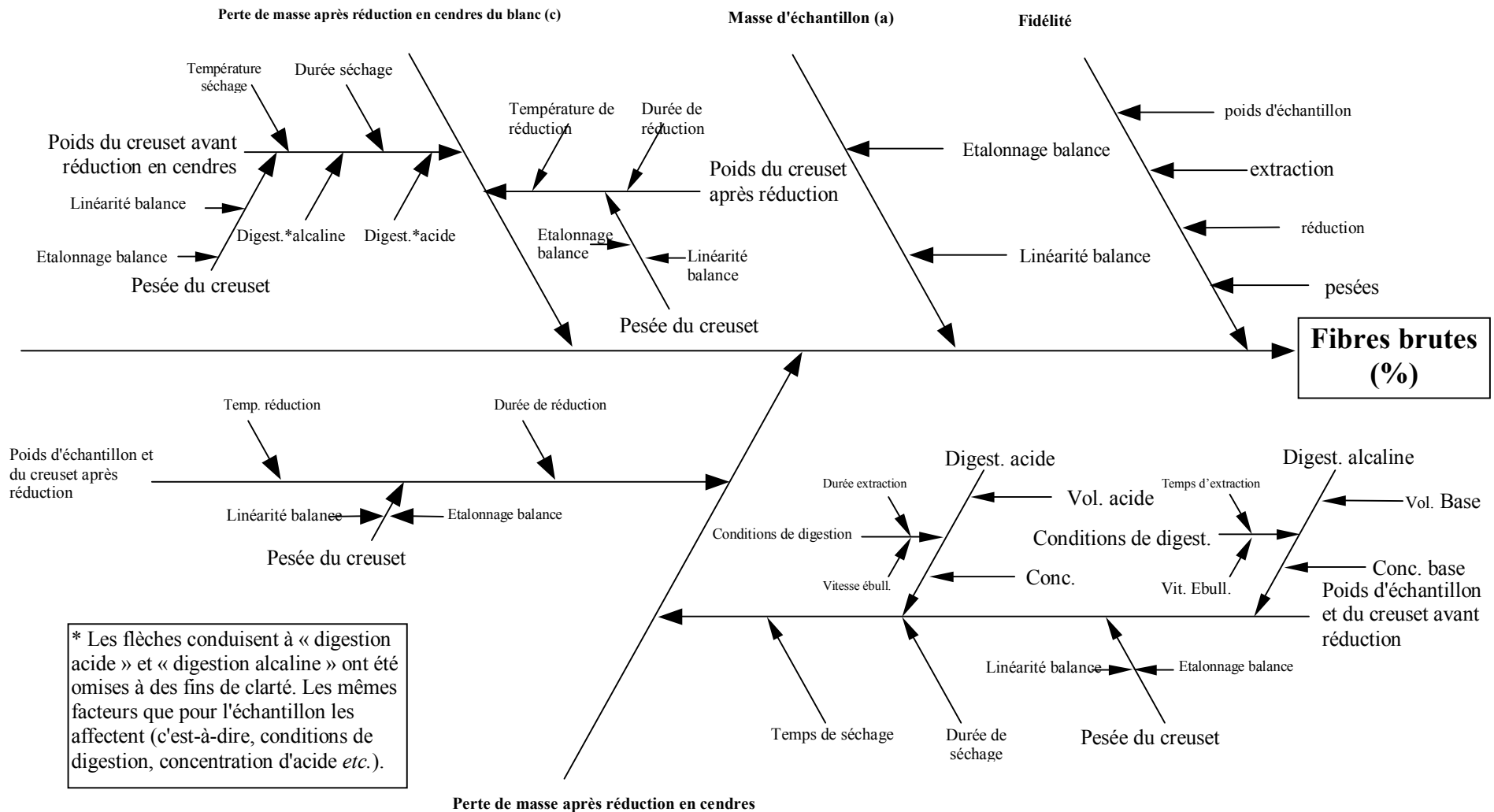
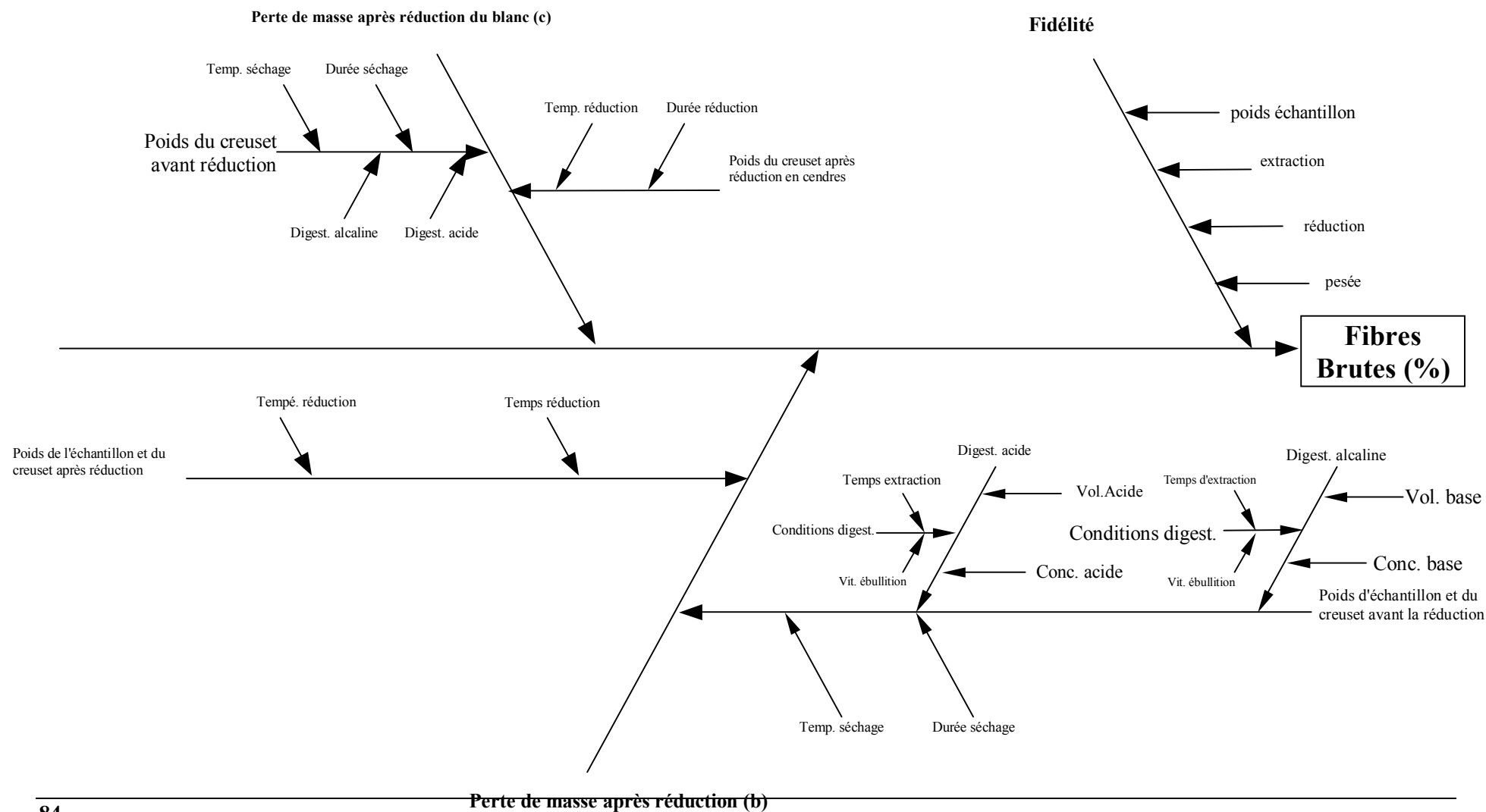




Figure A6.10 : Diagramme simplifié des causes et des effets



## Exemple A7 : Détermination de la quantité de plomb dans l'eau à l'aide d'une double spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif avec dilution isotopique

### A7.1 Introduction

Cet exemple illustre comment le concept d'incertitude peut être appliqué à une mesure de la teneur de plomb dans un échantillon d'eau à l'aide de la Spectrométrie de Masse avec Dilution Isotopique (IDMS) et de la Spectrométrie de Masse par Plasma à couplage inductif (ICP-MS).

#### Introduction générale à la double IDMS

L'IDMS est une des techniques reconnue par le Comité consultatif pour la quantité de matière (CCQM) comme susceptible d'être une méthode primaire de mesure et pour laquelle il existe par conséquent une expression bien définie du mode de calcul du mesurande. Le cas le plus simple de la dilution isotopique consiste à utiliser un « spike » certifié, qui est un matériau dont, à la fois son isotopie enrichie est certifiée, mais également sa concentration en l'élément considéré, et à mesurer des mêmes rapports isotopiques dans le spike, l'échantillon à analyser et dans un mélange échantillon-spike dont les proportions en masse sont parfaitement connues. *Le terme « spike » qui désigne donc l'étalon isotopique enrichi, sera conservé dans le texte pour plus de clarté (NdT).*

La concentration de l'élément  $c_x$  dans l'échantillon est donnée par :

$$c_x = c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})} \quad (1)$$

où  $c_x$  et  $c_y$  sont respectivement les concentrations de l'élément dans l'échantillon et le spike (le symbole  $c$  est employé ici au lieu de  $k$  pour la concentration<sup>1</sup> pour éviter toute confusion avec les facteurs  $K$  et les facteurs  $k$  d'élargissement  $k$ ).  $m_x$  et  $m_y$  sont respectivement les masses de l'échantillon et du spike.  $R_x$ ,  $R_y$  et  $R_b$  sont les rapports isotopiques. Les indices  $x$ ,  $y$  et  $b$  représentent respectivement l'échantillon, le spike et le mélange. Un isotope, habituellement le plus abondant dans l'échantillon, est choisi et tous les rapports isotopiques sont exprimées par rapport à celui-ci. Une paire particulière d'isotopes, l'isotope de référence et de préférence l'isotope le plus abondant dans le spike, est ensuite choisie comme rapport de contrôle, par exemple  $n(^{208}\text{Pb}) / n(^{206}\text{Pb})$ .  $R_{xi}$  et  $R_{yi}$  sont tous les rapports isotopiques possibles respectivement dans l'échantillon et le spike. Pour l'isotope de référence, ce rapport vaut un.  $K_{xi}$ ,  $K_{yi}$  et  $K_b$  sont les facteurs de correction pour la séparation selon la masse, pour une proportion particulière d'isotopes respectivement, dans l'échantillon, le spike et le mélange. Les facteurs  $K$  sont mesurés à l'aide d'un matériau de référence certifié en isotopie selon

l'équation (2).

$$K = K_0 + K_{\text{biais}}; \quad \text{où } K_0 = \frac{R_{\text{certifié}}}{R_{\text{observé}}} \quad (2)$$

où  $K_0$  est le facteur de correction de la discrimination selon la masse au temps 0,  $K_{\text{biais}}$  est un facteur de biais prenant effet dès que le facteur  $K$  est appliqué pour corriger un rapport isotopique mesuré à un moment différent pendant la mesure. Le  $K_{\text{biais}}$  comprend aussi d'autres sources éventuelles de biais telle qu'une correction sur le temps mort du multiplicateur, des effets de matrices *etc.*  $R_{\text{certifiée}}$  est le rapport isotopique certifié tirée du certificat d'un matériau de référence isotopique et  $R_{\text{observée}}$  est la valeur observée de ce matériau de référence isotopique. Dans des expériences d'IDMS, réalisées à l'aide de la Spectrométrie de Masse Induite par un Plasma (ICP-MS), la discrimination en masse variera en fonction du temps ce qui oblige à corriger individuellement tous les rapports isotopiques dans l'équation (1).

Un spike enrichi certifié en concentration Le matériau certifié enrichi en un isotope spécifique bien souvent n'existe pas. Pour résoudre ce problème, on a souvent recours à la « double » IDMS. La procédure consiste à utiliser un spike moins bien caractérisé, associé à un matériau certifié (indiqué par  $z$ ) ayant une composition isotopique naturelle. Le matériau certifié, de composition naturelle joue le rôle d'étalon du premier dosage. On se sert de deux mélanges; le mélange  $b$  est un mélange composé d'échantillon et de spike, comme dans l'équation (1). Pour réaliser une double IDMS on prépare un second mélange,  $b'$  à partir de l'étalon du premier dosage ayant la concentration  $c_z$ , et du spike  $y$ . On obtient une expression similaire à l'équation (1) :

$$c_z = c_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K'_{y1} \cdot R'_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K'_{z1} \cdot R'_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K'_{zi} \cdot R'_{zi})}{\sum_i (K'_{yi} \cdot R'_{yi})} \quad (3)$$

où  $c_z$  est la concentration en élément de la solution d'étalon du premier dosage et  $m_z$  la masse de l'étalon du premier dosage lorsque l'on prépare le nouveau mélange.  $m'_y$  est la masse de la solution de spike enrichi,  $K'_b$ ,  $R'_b$ ,  $K'_{z1}$  et  $R'_{z1}$  sont respectivement le facteur  $K$ - et la proportion pour le nouveau mélange et l'étalon du dosage. L'indice  $z$  représente l'étalon du dosage.

Tableau A7.1. : Résumé des paramètres d'IDMS

Paramètre	Description	Paramètre	Description
$m_x$	Masse d'échantillon dans le mélange b [g]	$m_y$	Masse du spike enrichi dans le mélange b [g]
$m'_y$	masse de spike enrichi dans le mélange b' [g]	$m_z$	Masse de l'étalon primaire dans le mélange b' [g]
$c_x$	Concentration de l'échantillon x [mol g <sup>-1</sup> ou μmol g <sup>-1</sup> ] <sup>Note 1</sup>	$c_z$	Concentration d'étalon primaire z [mol g <sup>-1</sup> ou μmol g <sup>-1</sup> ] <sup>Remarque 1</sup>
$c_y$	Concentration du spike y [mol g <sup>-1</sup> ou μmol g <sup>-1</sup> ] <sup>Remarque 1</sup>	$c_{\text{blanc}}$	Concentration observée dans le blanc de la procédure [mol g <sup>-1</sup> ou μmol g <sup>-1</sup> ] <sup>Remarque 1</sup>
$R_b$	Rapport isotopique mesuré dans le mélange b, $n(^{208}\text{Pb}) / n(^{206}\text{Pb})$	$K_b$	Correction du biais sur la masse de $R_b$
$R'_b$	Rapport isotopique mesuré dans le mélange b', $n(^{208}\text{Pb}) / n(^{206}\text{Pb})$	$K'_b$	Correction du biais sur la masse de $R'_b$
$R_{y1}$	Rapport de l'isotope enrichi par rapport à l'isotope de référence dans le spike	$K_{y1}$	Correction du biais sur la masse de $R_{y1}$
$R_{zi}$	Tous les rapport isotopiques dans l'étalon du premier dosage, $R_{z1}, R_{z2}$ etc.	$K_{zi}$	Facteurs de correction du biais sur la masse pour $R_{zi}$
$R_{xi}$	Tous les rapport isotopiques dans l'échantillon	$K_{xi}$	Facteurs de correction du biais sur la masse pour $R_{xi}$
$R_{x1}$	Rapport de l'isotope enrichi par rapport à l'isotope de référence dans l'échantillon x	$R_{z1}$	Comme $R_{x1}$ mais dans l'étalon primaire

Remarque 1 : Les unités pour les concentrations sont toujours spécifiées dans le texte.

Le fait de diviser l'équation (1) avec l'équation (3) donne :

$$c_x = \frac{c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}}{c_z \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}} \quad (4)$$

En simplifiant cette équation et en introduisant un blanc de procédure,  $c_{\text{blanc}}$ , nous obtenons :

$$c_x = c_z \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{m_z}{m'_y} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \times \frac{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}}{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})} - c_{\text{blanc}} \quad (5)$$

c'est l'équation finale, de laquelle  $c_y$  a été supprimée. Dans cette mesure l'indice numérique sur les proportions quantitatives,  $R$ , représente les proportions quantitatives des isotopes suivants :

$$R_1 = n(^{208}\text{Pb}) / n(^{206}\text{Pb}) \quad R_2 = n(^{206}\text{Pb}) / n(^{206}\text{Pb})$$

$$R_3 = n(^{207}\text{Pb}) / n(^{206}\text{Pb}) \quad R_4 = n(^{204}\text{Pb}) / n(^{206}\text{Pb})$$

Pour référence, les paramètres sont résumés dans le Tableau A7.1.

### A7.2 Etape 1 : Spécification

La procédure générale pour les mesures est indiquée dans le Tableau A7.2. Les calculs et les mesures nécessaires sont décrits ci-dessous.

#### Procédure de calcul pour la concentration $c_x$

Pour cette détermination du plomb dans l'eau, quatre mélanges comprenant chacun b', (dosage + spike), et b, (échantillon + spike), ont été préparés. On obtient un total de 4 valeurs pour  $c_x$ . Une de ces déterminations sera décrite en détail après le Tableau A7.2, étapes de 1 à 4. La valeur reportée pour  $c_x$  sera la moyenne des quatre exemplaires de l'échantillon.

Tableau A7.2. Procédure générale

Etape	Description
1	Préparer la solution de l'étalon primaire
2	Préparation des mélanges : b' et b
3	Mesure des rapports isotopiques
4	Calcul de la concentration de Pb présente dans l'échantillon, $c_x$
5	Estimer l'incertitude sur $c_x$

*Calcul de la masse molaire*

En raison des variations naturelles dans la composition isotopique de certains éléments, par exemple le Pb, il faut déterminer la masse molaire,  $M$ , pour l'étalon primaire puisque celle-ci affectera la concentration  $c_z$ . Remarque que c'est inutile quand  $c_z$  est exprimée en mol g<sup>-1</sup>. La masse molaire,  $M(E)$ , pour un élément E, est numériquement égale au poids atomique de l'élément E,  $A_r(E)$ . Le poids atomique peut être calculé selon l'expression générale :

$$A_r(E) = \frac{\sum_{i=1}^p R_i \cdot M(^iE)}{\sum_{i=1}^p R_i} \quad (6)$$

où les valeurs  $R_i$  sont tous les rapport isotopiques théoriques pour l'élément E et  $M(^iE)$  sont les masses des nucléides indiquées dans le tableau des masses atomiques.

Remarque que les rapports isotopiques dans l'équation (6) doivent être des rapport isotopiques absolues, c'est-à-dire, qu'elles doivent être corrigées de la discrimination en masse. Avec l'emploi des indices corrects, on obtient l'équation (7). Pour le calcul, les masses des nucléides,  $M(^iE)$ , étaient tirées des valeurs données dans la littérature<sup>2</sup>, tandis que les rapport isotopiques,  $R_{z_i}$ , et les facteurs  $K_0$ ,  $K_0(z_i)$ , étaient mesurés (voir Tableau A7.6). Ces valeurs donnent :

$$M(\text{Pb, Etalon fille 1}) = \frac{\sum_{i=1}^p K_{z_i} \cdot R_{z_i} \cdot M_z(^iE)}{\sum_{i=1}^p K_{z_i} \cdot R_{z_i}} \\ = 207.21034 \text{ g mol}^{-1} \quad (7)$$

*Mesure des facteurs K et des rapport isotopiques*

Pour la correction concernant la discrimination en masse, on se sert d'un facteur de correction  $K$ , comme spécifié dans l'équation (2). Il est possible de calculer le facteur  $K_0$  à l'aide d'un matériau de référence certifié quant à sa composition isotopique. Dans le cas présent, on a utilisé le matériau de référence certifié sur le plan isotopique le NIST SRM 981 pour suivre une éventuelle variation du facteur  $K_0$ . Le facteur  $K_0$  est mesuré avant et après le rapport qu'il corrigera. Une séquence typique des échantillons est : 1. (blanc), 2. (NIST SRM 981), 3. (blanc), 4. (mélange 1), 5. (blanc), 6. (NIST SRM 981), 7. (blanc), 8. (échantillon), etc.

Les mesures des blancs ne sont pas seulement utilisées pour effectuer une correction de blancs, mais elles sont également utilisées pour contrôler le nombre de coups émis pour le blanc. Aucune nouvelle mesure n'est entreprise jusqu'à ce que le comptage du blanc soit stable et soit revenu à un niveau normal. Remarque

que l'échantillon, les mélanges, le spike et les étalons du dosage étaient dilués à une concentration appropriée avant d'effectuer les mesures. Les résultats des mesures des rapport isotopiques, des facteurs  $K_0$  calculés et du  $K_{\text{biais}}$  sont résumés dans le Tableau A7.6.

*Préparation de l'étalon primaire et calcul de la concentration,  $c_z$ .*

Tableau A7.4

	$c_x$ ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
Essai N° 1 (notre exemple)	0.053738
Essai N° 2	0.053621
Essai N° 3	0.053610
Essai N° 4	0.053822
Moyenne	0.05370
Ecart-type expérimental (s)	0.0001

Deux étalons primaires avaient été préparés, chacun à partir d'une pièce différente de plomb métallique ayant une pureté chimique  $w = 99,999$  %. Les deux pièces provenaient du même lot de plomb de pureté élevée. On dissolvait les pièces dans 10 ml environ d'un mélange composé 1:3 m / m HNO<sub>3</sub> eau tout en chauffant modérément et ensuite on procédait à une nouvelle dilution. Deux mélanges étaient préparés à partir de chacun de ces deux étalons de dosage. Les valeurs de l'un des dosages sont décrites ci-après.

0.36544 g de plomb,  $m_1$ , avait été dissous et dilués dans de l'HNO<sub>3</sub> aqueuse (0,5 mol l<sup>-1</sup>) dans une masse totale de  $d_1 = 196.14$  g. Cette solution est appelée *Etalon fille 1*. Une solution plus diluée était nécessaire et  $m_2 = 1,0292$  g de l'Etalon fille 1, était diluée dans de l'HNO<sub>3</sub> aqueuse (0,5 mol l<sup>-1</sup>) dans une masse totale de  $d_2 = 99,931$ g. Cette solution est appelée *Etalon fille 2*. La concentration de Pb dans l'Etalon fille 2,  $c_z$ , est ensuite calculée selon l'équation (8)

$$c_z = \frac{m_2}{d_2} \cdot \frac{m_1 \cdot w}{d_1} \cdot \frac{1}{M(\text{Pb, Etalonfille1})} \\ = 9.2605 \times 10^{-8} \text{ mol g}^{-1} = 0.092605 \mu\text{mol g}^{-1} \quad (8)$$

*Préparation des mélanges*

La fraction pondérale du spike est connue pour être à peu près égale à 20 $\mu\text{g}$  de Pb par g de solution et la fraction pondérale de Pb dans l'échantillon est aussi connue pour être comprise dans cet intervalle. Le Tableau A7.3 présente les masses pesées pour les deux mélanges utilisés dans cet exemple.

Tableau A7.3

Mélange	b		b'	
	Spike	Echantillon	Spike	Etalon fille 2
Solutions utilisées				
Paramètre	$m_y$	$m_x$	$m'_y$	$m_z$
Masse (g)	1.1360	1.0440	1.0654	1.1029

*Mesure du blanc de la procédure  $c_{blanc}$* 

Dans ce cas, le blanc de la procédure était mesuré à l'aide d'un étalonnage externe. Une procédure plus approfondie consisterait à ajouter un spike enrichi dans un blanc et de le traiter de la même manière que les échantillons. Dans cet exemple, seuls des réactifs de pureté élevée ont été utilisés, ce qui donnait lieu à des rapports isotopiques extrêmes dans les mélanges et donc à peu de fiabilité pour la procédure de dopage en isotope enrichi. Le blanc de procédure étalonné par voie externe était mesuré quatre fois et la  $c_{blanc}$  était égale à  $4,5 \times 10^{-7} \mu\text{mol g}^{-1}$ , avec une incertitude type de  $4,0 \times 10^{-7} \mu\text{mol g}^{-1}$  évaluée en tant que type A.

*Calcul de la concentration inconnue  $c_x$* 

En introduisant des données mesurées et calculées (Tableau A7.6) dans l'équation (5) on obtient  $c_x = 0.053738 \mu\text{mol g}^{-1}$ .

Tableau A7.3

	Valeur	Incertitude type	Type Remarque 1
$K_{\text{biais}}(z_i)$	0	0.001	B
$R_{z1}$	2.1429	0.0054	A
$K_0(z1)$	0.9989	0.0025	A
$K_0(z3)$	0.9993	0.0035	A
$K_0(z4)$	1.0002	0.0060	A
$R_{z2}$	1	0	A
$R_{z3}$	0.9147	0.0032	A
$R_{z4}$	0.05870	0.00035	A
$M_1$	207.976636	0.000003	B
$M_2$	205.974449	0.000003	B
$M_3$	206.975880	0.000003	B
$M_4$	203.973028	0.000003	B

Remarque 1 : Type A (évaluation statistique) ou Type B (autre)

Les résultats obtenus sur les quatre prises d'essais sont donnés dans le Tableau A7.4.

### A7.3 Etapes 2 et 3 : Identification et quantification des sources d'incertitude

#### *Stratégie pour le calcul de l'incertitude*

S'il fallait rentrer les équations (2), (7) et (8) dans l'équation finale de l'IDMS (5), le nombre même de paramètres ferait que l'équation serait inexploitable. Afin de la simplifier, on a traité séparément les facteurs

$K_0$ - et la concentration de la solution étalon fille 2 et leurs incertitudes associées et ensuite on les a introduites dans l'équation d'IDMS (5). Dans ce cas l'incertitude finale composée de  $c_x$ , n'est pas affectée et pour des raisons pratiques, il est recommandé de simplifier ainsi.

Pour calculer l'incertitude type composée,  $u_c(c_x)$ , on se servira des valeurs issues d'une des mesures, comme cela est décrit dans le tableau A7.2. L'incertitude composée de  $c_x$  sera calculée à l'aide de la méthode du tableur décrite en Annexe E.

#### *Incertitude sur les facteurs K*

##### *i) Incertitude sur $K_0$*

$K$  est calculée selon l'équation (2) et à l'aide des valeurs de  $K_{x1}$  comme un exemple donne pour  $K_0$  :

$$K_0(x1) = \frac{R_{\text{certifié}}}{R_{\text{observé}}} = \frac{2.1681}{2.1699} = 0.9992 \quad (9)$$

Pour calculer l'incertitude sur  $K_0$  nous avons d'abord consulté le certificat où le rapport isotopique certifié, 2,1681 a une incertitude égale à 0,0008 fondée sur un intervalle de confiance à 95 %. Pour convertir une incertitude fondée sur un intervalle de confiance à 95 % en une incertitude type nous divisons par 2. On obtient une incertitude type égale à  $u(R_{\text{certifié}}) = 0,0004$ . Le rapport isotopique observé,  $R_{\text{observé}} = n(^{208}\text{Pb}) / n(^{206}\text{Pb})$  a une incertitude type de 0,0025 (en tant que RSD). Pour le facteur  $K$ , il est possible de calculer l'incertitude composée comme étant :

$$\frac{u_c(K_0(x1))}{K_0(x1)} = \sqrt{\left(\frac{0.0004}{2.1681}\right)^2 + (0.0025)^2} = 0.002507 \quad (10)$$

ceci montre clairement que les contributions à l'incertitude des rapport isotopiques certifiés sont négligeables. Dès lors, les incertitudes sur les rapports isotopiques mesurés,  $R_{\text{observé}}$ , seront utilisés pour les incertitudes sur  $K_0$ .

#### *Incertitude sur $K_{\text{biais}}$*

Ce facteur de biais est introduit dans le but de prendre en compte les écarts éventuels sur la valeur du facteur lié à la discrimination en masse. *La caractéristique d'un compteur de particules du spectromètre de masse est d'avoir un rendement de comptage variable selon la masse de la particule (NdT)*. Comme c'est visible sur le diagramme des causes et des effets ci-dessus et dans l'équation (2), il existe un biais associé à chaque facteur  $K$ . Les valeurs de ces biais dans notre cas ne sont pas connues et une valeur de 0 est appliquée. Une incertitude est, bien sûr, associée à chaque biais et il faut en tenir compte dans le calcul de l'incertitude finale. En principe, un biais devrait être appliqué comme dans l'équation (11), à l'aide d'un extrait issu de l'équation (5) et des paramètres  $K_{y1}$  et  $R_{y1}$  pour démontrer ce principe.

Tableau A7.4

	Valeur	Incertitude
Masse de 'échantillon de plomb, $m_1$ (g)	0.36544	0.00005
Masse totale après la première dilution, $d_1$ (g)	196.14	0.03
Aliquote de la première dilution, $m_2$ (g)	1.0292	0.0002
Masse totale après la seconde dilution, $d_2$ (g)	99.931	0.01
Pureté de l'échantillon de plomb métallique, $w$ (fraction de masse)	0.99999	0.000005
Masse molaire de Pb dans le matériau du dosage, $M$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	207.2104	0.0010

$$c_x = \dots \frac{(K_0(y1) + K_{\text{biais}}(y1)) \cdot R_{y1} - \dots}{\dots} \dots \quad (11)$$

Les valeurs de tous les biais,  $K_{\text{biais}}(y_i, x_i, z_i)$ , sont (0 □ 0,001). Cette estimation est fondée sur une longue expérience de mesures du plomb par IDMS. Tous les paramètres du  $K_{\text{biais}}(y_i, x_i, z_i)$  ne figurent pas de façon détaillée dans le Tableau A7.3 et le Tableau A7.6 ou dans l'équation 5, mais ils sont utilisés dans tous les calculs d'incertitude.

*Incertitude sur les pesées*

Dans ce cas, un laboratoire spécialisé en métrologie des masses a réalisé les pesées. La procédure appliquée a été une technique par encadrement à l'aide de poids étalonnés et d'un comparateur. La technique par encadrement a été répétée au moins six fois pour chaque détermination de la masse des échantillons. La correction de poussée aérostatique a été appliquée. Dans ce cas, les corrections sur la stœchiométrie et les impureté n'ont pas été appliquées. Les incertitudes provenant des certificats des pesées ont été traitées comme des incertitudes types et elles figurent dans le Tableau A7.6.

*Incertitude sur la concentration de la solution étalon fille 2,  $c_z$*

*i) Incertitude sur le poids atomique de Pb*

D'abord, l'incertitude composée de la masse molaire de la solution étalon, *Etalon fille 1*, sera calculée. Les valeurs dans le Tableau A7.3 sont connues ou ont été mesurées :

Selon l'équation (7), le calcul de la masse molaire prend cette forme :

$$M(\text{Pb, Etalonfille1}) =$$

$$\frac{K_{z1} \cdot R_{z1} \cdot M_1 + R_{z2} \cdot M_2 + K_{z3} \cdot R_{z3} \cdot M_3 + K_{z4} \cdot R_{z4} \cdot M_4}{K_{z1} \cdot R_{z1} + K_{z2} \cdot R_{z2} + K_{z3} \cdot R_{z3} + K_{z4} \cdot R_{z4}} \quad (12)$$

Pour calculer l'incertitude type composée de la masse molaire de Pb dans la solution étalon du dosage, on a utilisé le modèle du tableur décrit dans l'Annexe E. Huit mesures de chaque rapport isotopique et du  $K_0$  ont été effectuées. Ceci donnait une masse molaire  $M(\text{Pb, Etalon fille 1}) = 207,2103 \text{ g mol}^{-1}$ , avec une incertitude de  $0,0010 \text{ g mol}^{-1}$  calculée à l'aide de la méthode du tableur.

*ii) Calcul de l'incertitude type composée dans la détermination de  $c_z$*

Pour calculer l'incertitude sur la concentration de Pb dans la solution étalon fille 2,  $c_z$ , on utilise les données du tableau A7.2 et l'équation (8). Les incertitudes ont été tirées des certificats de pesées, voir A7.3. Tous les paramètres utilisés dans l'équation (8) sont donnés avec leurs incertitudes dans le Tableau A7.4.

La concentration,  $c_z$ , a été calculée à l'aide de l'équation (8). Selon l'Annexe D.5 l'incertitude type composée sur  $c_z$  est calculée comme étant égale à :  $u_c(c_z) = 0,000028$ . Ceci donne  $c_z = 0,092606 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$  avec une incertitude type de  $0,000028 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$  (0,03 % en tant que % RSD).

Pour calculer  $u_c(c_x)$ , pour l'échantillon dupliqué 1, on a appliqué le modèle du tableur (Annexe E). Le décompte de l'incertitude pour l'échantillon dupliqué 1 sera représentatif de la mesure. En raison du nombre de paramètres dans l'équation (5), on ne présentera pas le tableur. Dans le Tableau A7.58 la valeur des paramètres et leurs incertitudes sont visibles ainsi que l'incertitude composée de  $c_x$ .

**A7.4 Etape 4 : Calcul de l'incertitude type composée**

La moyenne et l'écart-type expérimental des quatre essais sont donnés dans le Tableau A7.5. Les chiffres sont tirés du Tableau A7. et du Tableau A7.6.

Tableau A7.5

Essai 1	Moyenne des essais 1-4		
$c_x = 0,05374$	$c_x = 0,05370$		$\mu\text{mol g}^{-1}$
$u_c(c_x) = 0,00018$	$S = 0,00010$	Remarque 1	$\mu\text{mol g}^{-1}$

Remarque 1 : C'est l'incertitude type expérimentale et non l'écart-type de la moyenne.

Dans la pratique de l>IDMS et de nombreuses analyses peu courantes, un contrôle statistique complet de la procédure de mesures exigerait des ressources et un temps illimités. Une bonne manière alors de vérifier si une source d'incertitude a été oubliée consiste à comparer les incertitudes des évaluations de type A avec l'écart-type expérimental des quatre essais. Si l'écart-type expérimental est supérieur aux contributions résultant des sources d'incertitude évaluées comme de type A, cela pourrait indiquer que le procédé de la mesure n'est pas totalement maîtrisé. En tant qu'approximation, en se servant des données tirées du Tableau 8, on peut calculer la somme des incertitudes expérimentales de type A évaluées en prenant 92,2 % de l'incertitude expérimentale totale,

valant  $0,00041 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Cette valeur est alors nettement plus élevée que l'écart-type expérimental de  $0,00010 \mu\text{mol g}^{-1}$ , voir Tableau A7.5. Ceci indique que l'écart-type expérimental est couvert par les contributions des incertitudes évaluées de type A et qu'il est inutile d'envisager d'autres contributions d'incertitude évaluées de type A, dues à la préparation des mélanges. Il pourrait y avoir toutefois un biais associé aux préparations des mélanges. Dans cet exemple, un biais éventuel sur la préparation des

mélanges est jugé insignifiant comparativement aux principales sources d'incertitude.

La teneur de plomb dans l'échantillon d'eau est alors :

$$c_x = (0.05370 \pm 0.00036) \mu\text{mol g}^{-1}$$

Le résultat est présenté avec une incertitude élargie à l'aide d'un facteur d'élargissement égal à 2.

Références pour l'Exemple 7

1. T. Cvitaš, *Metrologia*, 1996, 33, 35-39
2. G. Audi and A.H. Wapstra, *Nuclear Physics*, A565 (1993)

Tableau A7.6

Paramètre	Evaluation de l'incertitude	valeur	Incertitude expérimentale (Remarque 1)	Contribution à $u_c(\%)$ totale	Incertitude finale (Remarque 2)	Contribution à $u_c(\%)$ totale
$\square K_{\text{biais}}$	B	0	0.001 <sup>Remarque 3</sup>	7.2	0.001 <sup>Remarque 3</sup>	37.6
$c_z$	B	0.092605	0.000028	0.2	0.000028	0.8
$K_0(\mathbf{b})$	A	0.9987	0.0025	14.4	0.00088	9.5
$K_0(\mathbf{b}')$	A	0.9983	0.0025	18.3	0.00088	11.9
$K_0(x1)$	A	0.9992	0.0025	4.3	0.00088	2.8
$K_0(x3)$	A	1.0004	0.0035	1	0.0012	0.6
$K_0(x4)$	A	1.001	0.006	0	0.0021	0
$K_0(y1)$	A	0.9999	0.0025	0	0.00088	0
$K_0(z1)$	A	0.9989	0.0025	6.6	0.00088	4.3
$K_0(z3)$	A	0.9993	0.0035	1	0.0012	0.6
$K_0(z4)$	A	1.0002	0.006	0	0.0021	0
$m_x$	B	1.0440	0.0002	0.1	0.0002	0.3
$m_{y1}$	B	1.1360	0.0002	0.1	0.0002	0.3
$m_{y2}$	B	1.0654	0.0002	0.1	0.0002	0.3
$m_z$	B	1.1029	0.0002	0.1	0.0002	0.3
$R_b$	A	0.29360	0.00073	14.2	0.00026 <sup>Note 4</sup>	9.5
$R'_b$	A	0.5050	0.0013	19.3	0.00046	12.7
$R_{x1}$	A	2.1402	0.0054	4.4	0.0019	2.9
$R_{x2}$	Cons.	1	0		0	
$R_{x3}$	A	0.9142	0.0032	1	0.0011	0.6
$R_{x4}$	A	0.05901	0.00035	0	0.00012	0
$R_{y1}$	A	0.00064	0.00004	0	0.000014	0
$R_{z1}$	A	2.1429	0.0054	6.7	0.0019	4.4
$R_{z2}$	Cons.	1	0		0	
$R_{z3}$	A	0.9147	0.0032	1	0.0011	0.6
$R_{z4}$	A	0.05870	0.00035	0	0.00012	0
$c_{\text{blanc}}$	A	$4.5 \times 10^{-7}$	$4.0 \times 10^{-7}$	0	$2.0 \times 10^{-7}$	0
$c_x$		0.05374	0.00041		0.00018	
			$\Sigma A_{\text{contrib.}}$	92.2	$\Sigma A_{\text{contrib.}}$	60.4
			$\Sigma B_{\text{contrib.}}$	7.8	$\Sigma B_{\text{contrib.}}$	39.6

Remarques au verso



## Remarques sur le Tableau A7.6

Remarque 1 : L'incertitude expérimentale est calculée sans prendre en compte le nombre de mesures sur chaque paramètre.

Remarque 2 : Dans l'incertitude finale le nombre de mesures a été pris en compte. Dans ce cas tous les paramètres évalués de type A ont été mesurés 8 fois. Leurs écarts-type ont été divisés par  $\sqrt{8}$ .

Remarque 3 : Cette valeur est pour un seul  $K_{\text{biais}}$ . On se sert du paramètre  $\Sigma K_{\text{biais}}$  au lieu d'établir la liste de toutes les  $K_{\text{biais}}(z_i, x_i, y_i)$ , qui ont tous la même valeur ( $0 \pm 0,001$ ).

Remarque 4 :  $R_b$  a été mesuré 8 fois par mélange ce qui donnait lieu à un total de 32 observations. Lorsqu'il n'y a pas de variation d'un mélange à l'autre, comme dans cet exemple, toutes ces 32 observations pouvaient être prises en compte en rentrant les mesures des quatre mélanges dans le modèle. Ceci peut être très pénalisant pour ce qui est du temps et comme, dans ce cas, cela n'affecte pas nettement l'incertitude, on ne le fait pas.

## Annexe B - Définitions

### Généralités

#### B.1 Exactitude de mesure

Etroitesse de l'accord entre le résultat d'un mesurage et une valeur vraie du mesurande [H.4].

REMARQUE 1 : « Exactitude » est un concept qualitatif.

REMARQUE 2 : Le terme « précision » ne doit pas être employé à la place de « exactitude ».

#### B.2 Répétabilité/reproductibilité

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure (répétabilité), ou en faisant varier les conditions de mesure (reproductibilité).

REMARQUE 1 : La fidélité ne dépend que de la distribution des erreurs aléatoires et ne concerne pas la valeur vraie ou la valeur spécifiée.

REMARQUE 2 : La mesure de la fidélité est habituellement exprimée en termes d'imprécision et calculée sous forme d'un écart-type des résultats des essais. Une moindre fidélité se traduit par un plus grand écart-type.

REMARQUE 3 : L'expression « Résultats d'essais indépendants » désigne des résultats obtenus de façon telle qu'aucun résultat préalable n'a eu d'influence sur l'objet d'un essai identique ou similaire. Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent essentiellement des conditions stipulées. Les conditions de répétabilité et de reproductibilité sont des ensembles particuliers des conditions extrêmes stipulées.

#### B.3 Valeur vraie

Valeur compatible avec la définition d'une grandeur particulière donnée

REMARQUE 1 : C'est une valeur que l'on obtiendrait par un mesurage parfait.

REMARQUE 2 : Toute valeur vraie est par nature indéterminée.

REMARQUE 3 : l'article indéfini « une » plutôt que l'article défini « la » est utilisé en conjonction avec

« valeur vraie » parce qu'il peut y avoir plusieurs valeurs correspondant à la définition d'une grandeur particulière donnée.

#### B.4 Valeur conventionnellement vraie

Valeur attribuée à une grandeur particulière et reconnue, parfois par convention, comme la représentant avec une incertitude appropriée pour un usage donné [H.4].

##### EXEMPLES

a) En un lieu donné, la valeur attribuée à la grandeur réalisée par un étalon de référence peut être prise comme étant une valeur conventionnellement vraie.

b) La valeur recommandée CODATA (1986) pour la constante d'Avogadro,  $N_A$  :  $6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

REMARQUE 1 : La « valeur conventionnellement vraie » est parfois appelée également *valeur assignée*, *meilleure estimation* de la valeur, *valeur convenue* ou *valeur de référence*.

REMARQUE 2 : On utilise souvent un grand nombre de résultats de mesures d'une grandeur pour établir déterminer une valeur conventionnellement vraie.

#### B.5 Grandeur d'influence

Une grandeur qui n'est pas le mesurande mais qui a un effet sur le résultat du mesurage [H.4].

##### EXEMPLES

1. Température d'un micromètre utilisé pour mesurer une longueur ;

2. Fréquence lors de la mesure d'une tension électrique alternative ;

3. Concentration de bilirubine lors de la mesure de la concentration en hémoglobine dans le plasma sanguin humain.

**Mesure****B.6 Mesurande**

Grandeur particulière soumise à un mesurage [H.4].

REMARQUE : La définition du mesurande peut nécessiter des indications relatives à des grandeurs telles que le temps, la température et la pression.

**B.7 Mesurage**

Ensemble d'opérations ayant pour but de déterminer une valeur d'une grandeur [H.4].

**B.8 Mode opératoire de mesure**

Ensemble des opérations, décrites d'une manière spécifique, mises en œuvre lors de l'exécution de mesurages particuliers selon une méthode donnée [H.4].

REMARQUE : Le mode opératoire est habituellement décrit dans un document appelé lui-même « mode opératoire » et est habituellement suffisamment détaillée pour permettre ainsi à un opérateur d'effectuer un mesurage sans avoir besoin d'autres informations.

**B.9 Méthode de mesure**

Succession logique des opérations, décrites d'une manière générique, mises en œuvre lors de l'exécution de mesurage conformément à une méthode donnée [H.4].

REMARQUE : Les méthodes de mesures peuvent être qualifiées de différentes façons telles que :

- méthode de substitution ;
- méthode différentielle ;
- méthode de zéro.

**B.10 Résultat d'un mesurage**

Valeur attribuée à un mesurande, obtenue par mesurage [H.4].

REMARQUE 1 : Lorsqu'on donne un résultat, on se doit de préciser si l'on se réfère :

- à l'indication ;
- au résultat brut ;
- au résultat corrigé ;

Et si cela comporte une moyenne obtenue à partir de plusieurs valeurs.

REMARQUE 2 : Une expression complète du résultat d'un mesurage comprend des informations sur l'incertitude de la mesure.

**Incertitude****B.11 Incertitude (de mesure)**

Paramètre associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs que l'on pourrait raisonnablement attribuer au mesurande [H.4].

REMARQUE 1 : Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type (ou un multiple donné de celui-ci), ou la demi-largeur d'un intervalle de niveau de confiance déterminé.

REMARQUE 2 : L'incertitude d'une mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines de ces composantes peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats de séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écarts-types expérimentaux. Les autres composantes, qui aussi peuvent être caractérisées par des écarts-types, sont évaluées en admettant des distributions de probabilité supposées fondées sur l'expérience acquise ou sur d'autres informations.

REMARQUE 3 : Il est entendu que le résultat d'un mesurage est la meilleure estimation de la valeur du mesurande et que toutes les composantes de l'incertitude, y compris celles qui résultent d'effets systématiques, comme les composantes associées aux corrections et aux étalons de référence, contribuent à la dispersion.

**B.12 Traçabilité**

La propriété du résultat d'un mesurage ou d'un étalon tel qu'il puisse être relié à des références déterminées, généralement des étalons nationaux ou internationaux, par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons ayant toutes des incertitudes déterminées [H.4].

**B.13 Incertitude type**

$u(x_i)$  Incertitude du résultat  $x_i$  d'une mesure exprimée sous forme d'un écart-type [H.2].

**B.14 Incertitude type composée**

$u_c(y)$  L'incertitude type composée du résultat  $y$  d'une mesure lorsque l'on obtient le résultat à partir des valeurs de plusieurs autres grandeurs égale à la racine carrée positive d'une somme de termes, les termes étant les variances ou les covariances de ces autres grandeurs pondérées selon la façon dont varie le résultat de la mesure en fonction de ces grandeurs [H.2].

**B.15 Incertitude élargie**

$U$  Grandeur définissant un intervalle autour du résultat d'une mesure, supposé comprendre une part importante de la distribution des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande [H.2].

REMARQUE 1 : La fraction peut être considérée comme la probabilité d'élargissement ou niveau de confiance de l'intervalle.

REMARQUE 2 : Pour associer un niveau spécifique de confiance à l'intervalle défini par les incertitudes étendues, il faut disposer d'hypothèses explicites ou implicites concernant la distribution de la probabilité caractérisée par le résultat de la mesure et son incertitude type composée. Le niveau de confiance que l'on peut attribuer à cet intervalle ne peut être connu que dans la mesure où ces hypothèses peuvent être justifiées.

REMARQUE 3 : Une incertitude élargie  $U$  est calculée à partir d'une incertitude type composée  $u_c$  et d'un facteur d'élargissement  $k$  à l'aide de l'expression

$$U = k \times u_c$$

**B.16 Facteur d'élargissement**

$k$  Facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude type composée dans le but d'obtenir une incertitude élargie [H.2].

REMARQUE : Un facteur d'élargissement est classiquement compris entre 2 et 3.

**B.17 Evaluation de type A (de l'incertitude)**

Méthode d'évaluation de l'incertitude par l'analyse statistique de séries d'observations [H.2].

**B.18 Evaluation de type B (de l'incertitude)**

Méthode d'évaluation de l'incertitude par des moyens différents de l'analyse statistique de séries d'observations [H.2]

**Erreur****B.19 Erreur (de mesure)**

Résultat d'un mesurage moins une valeur vraie du mesurande [H.4].

REMARQUE 1 : Puisqu'il est impossible de déterminer une valeur vraie, en pratique, on utilise une valeur conventionnellement vraie.

**B.20 Erreur aléatoire**

Résultat d'un mesurage moins la moyenne d'un nombre infini de

mesurages du même mesurande effectuées dans des conditions de répétabilité [H.4].

REMARQUE 1 : L'erreur aléatoire est égale à l'erreur diminuée de l'erreur systématique.

REMARQUE 2 : Comme le nombre de mesures pouvant être effectué est un nombre fini, on ne peut que déterminer une estimation de l'erreur aléatoire.

**B.21 Erreur systématique**

Moyenne qui résulterait d'un nombre infini de mesurages du même mesurande, effectuées dans des conditions de répétabilité, diminuée d'une valeur vraie du mesurande [H.4].

REMARQUE 1 : L'erreur systématique est égale à l'erreur diminuée de l'erreur aléatoire.

REMARQUE 2 : Comme la valeur vraie, il est impossible de connaître complètement l'erreur systématique ni ses causes.

**Termes statistiques****B.22 Moyenne arithmétique**

$\bar{x}$  Valeur de la moyenne arithmétique d'un échantillon de  $n$  résultats.

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

**B.23 Ecart-type de l'échantillon**

$s$  Une estimation de l'écart-type de la population  $\sigma$  issu d'un échantillon de  $n$  résultats.

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

**B.24 Ecart-type de la moyenne**

$s_{\bar{x}}$  L'écart-type de la moyenne  $\bar{x}$  de  $n$  valeurs prises dans une population est donné par :

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Les termes « erreur type » et « erreur type de la moyenne » ont aussi été employés pour décrire la même grandeur.

**B.25 Ecart-type relatif (RSD)**

**RSD** Une estimation de l'écart-type d'une population obtenue à partir d'un échantillon de n résultats divisée par la moyenne de cet échantillon. Souvent connu sous le nom d'écart-type relatif

(RSD). Souvent déterminé aussi sous forme de pourcentage.

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}}$$

## Annexe C - Incertitudes dans les processus analytiques

**C.1** Pour identifier les sources éventuelles d'incertitude dans une procédure analytique, il est utile de décomposer l'analyse en un ensemble d'étapes génériques :

1. Echantillonnage
2. Préparation des échantillons
3. Analyse des Matériaux de Référence Certifiés par le système de mesure
4. Etalonnage de l'appareil
5. Analyse (acquisition des données)
6. Traitement des données
7. Présentation des résultats
8. Interprétation des résultats

**C.2** Ces étapes peuvent être encore fractionnées selon les contributions à l'incertitude. La liste qui suit, bien qu'elle ne soit pas nécessairement exhaustive, donne des conseils sur les facteurs qu'il faut envisager.

### 1. Echantillonnage

- Homogénéité.
- Effets d'une stratégie spécifique d'échantillonnage (par exemple aléatoire, aléatoire stratifiée, proportionnelle *etc.*)
- Effets de modification de l'ensemble de la matrice (en particulier effets de densité)
- Etat physique de l'ensemble (solide, liquide, gaz)
- Effets de la température et de la pression.
- Le processus d'échantillonnage affecte-t-il la composition ? Par exemple l'adsorption différentielle dans le système d'échantillonnage.

### 2. Préparation des échantillons

- Effets de l'homogénéisation et/ou du sous-échantillonnage.
- Séchage.
- Broyage.
- Dissolution.
- Extraction.
- Contamination.
- Dérivation (effets chimiques)
- Erreurs de dilution.

- (Pré-)Concentration.
- Maîtrise des effets de spéciation.

### 3. Analyse des Matériaux de Référence Certifiés par le système de mesure

- Incertitude pour les MRC
- Adéquation des MRC à l'échantillon

### 4. Etalonnage de l'appareil

- Erreurs d'étalonnage de l'appareil à l'aide d'un Matériau de Référence Certifié.
- Matériau de Référence et son incertitude.
- Echantillon correspondant à l'étalon.
- Précision de l'appareil ;

### 5. Analyses

- Contamination dans les auto-analyseurs.
- Effets de l'opérateur, par exemple le daltonisme, parallaxe, autres erreurs systématiques.
- Interférences résultant de la matrice, des réactifs ou des autres analytes.
- Pureté des réactifs.
- Réglages des paramètres des appareils, par exemple les paramètres d'intégration.
- Précision d'une mesure à l'autre.

### 6. Traitement des données

- Calcul de la moyenne.
- Contrôle des tronçures et des arrondis des calculs.
- Statistiques.
- Algorithmes de traitement (ajustement au modèle, par exemple au modèle de la droite des moindres carrés).

### 7. Présentation des résultats

- Résultat final.
- Estimation de l'incertitude.
- Niveau de confiance.

### 8. Interprétation des Résultats

- Par rapport aux limites/bornes.
- Conformité réglementaire.
- Adéquation avec les besoins.

## Annexe D - Analyse des Sources d'Incertitude

### D.1 Introduction

Il est toujours indispensable d'établir et de conserver une liste des sources d'incertitude essentielles pour une méthode analytique. Il est souvent utile de structurer ce processus, à la fois pour assurer une couverture exhaustive et pour éviter d'en compter en excès. La procédure suivante (fondée sur une méthode publiée précédemment [H.4]), propose une façon de développer une analyse appropriée et structurée des contributions à l'incertitude.

### D.2 Principes de la démarche

**D.2.1** La stratégie comporte deux phases :

- Identifier les effets sur un résultat

En pratique, on effectue l'analyse nécessaire structurée à l'aide d'un *diagramme des causes et des effets* (parfois connu sous le nom de diagramme de Ishikawa ou en « arête de poisson ») [H.15].

- Simplifier et résoudre la duplication

La liste initiale est affinée dans le but de simplifier la présentation et de s'assurer que les effets ne sont pas inutilement dupliqués.

### D.3 Analyse des causes et des effets

**D.3.1** Les principes de construction d'un diagramme des causes et des effets sont décrits de manière détaillée dans un autre passage. La procédure employée est la suivante :

1. Ecrire l'équation complète utilisée pour obtenir le résultat. Les paramètres dans l'équation forment les flèches principales du diagramme. Il est presque toujours nécessaire d'ajouter une flèche principale représentant une correction nominale pour l'ensemble des biais, comme souvent le rendement, et c'est même recommandé à ce stade si c'est utile ;
2. Envisager chaque étape de la méthode et ajouter tous les autres facteurs sur le diagramme, agissant indépendamment des principaux effets. Les exemples en sont les effets environnementaux et les effets de matrice ;
3. Pour chaque flèche, ajouter les facteurs ayant une contribution jusqu'à ce que les effets deviennent suffisamment infimes, c'est-à-dire, jusqu'à ce que les effets sur le résultat soient négligeables ;
4. Eliminer les duplications et procéder à des réarrangements pour clarifier les contributions et les causes appartenant au même groupe. Il convient de grouper les termes de la fidélité sur une branche de fidélité distincte.

**D.3.2** Le stade ultime de l'analyse des causes et des effets exige de fournir des explications supplémentaires. Des duplications se produisent naturellement lorsque l'on détaille une à une, les

contributions correspondant à chaque paramètre en entrée. Par exemple, il existe toujours un élément de variabilité d'une mesure à l'autre, au moins sur le plan nominal, pour n'importe quel facteur ayant une influence ; ces effets contribuent à une certaine variance globale observée pour la méthode dans son ensemble et il ne faut pas les additionner un à un s'ils ont déjà été pris en compte. De même, il est fréquent de trouver le même appareil utilisé pour peser des matériaux, ce qui conduit à un dénombrement en excès de ses incertitudes d'étalonnage. Ces considérations amènent à formuler les règles supplémentaires suivantes en vue d'affiner le diagramme (bien qu'elles s'appliquent aussi bien à toute liste structurée des effets) :

- Suppression d'effets : supprimer les doubles. Par exemple, dans un poids obtenu par différence, on détermine deux poids, tous deux sujets au « biais du zéro » de la balance. Le biais du zéro neutralisera le poids obtenu par différence et peut être supprimé des flèches correspondant aux pesées distinctes.
- Effet similaire, durée identique : combiner en une seule entrée. Par exemple, la variation d'une mesure à l'autre sur de nombreuses entrées peut être combinée en une seule « flèche » globale de fidélité d'une mesure à l'autre. Certaines précautions sont nécessaires ; en particulier la variabilité des opérations effectuées séparément pour chaque détermination peut être combinée, tandis que la variabilité dans des opérations effectuées sur des lots entiers (comme l'étalonnage d'un appareil) ne pourra être observée que sur des mesures de fidélité entre des lots différents.
- Exemples différents : renommer. Il est fréquent de rencontrer des effets qui portent le même nom alors qu'ils concernent en réalité des exemples différents de mesures semblables. Il faut clairement les distinguer avant de continuer.

**D.3.3** Cette forme d'analyse ne conduit pas uniquement à des listes structurées. Dans le présent exemple, la température peut être considérée comme un effet direct sur la densité à mesurer, ou comme un effet sur la masse mesurée d'un matériau contenu dans un flacon pour mesurer la densité. En pratique cela n'affecte pas l'intérêt de la méthode. A condition que tous les effets significatifs apparaissent une fois, quelque part sur la liste, la méthodologie globale demeure efficace.

**D.3.4** Dès que l'analyse des causes et des effets est terminée, il peut s'avérer utile de revenir à l'équation d'origine utilisée pour obtenir le résultat et d'ajouter tous les nouveaux termes (comme la température) à l'équation.

### D.4 Exemple

**D.4.1** On illustre la procédure en se référant à une mesure directe simplifiée de la densité. Envisager le cas d'une détermination directe de la densité  $d(\text{EtOH})$  de l'éthanol qui consiste à peser un volume connu  $V$  dans un récipient volumétrique approprié ayant un poids de tare  $m_{\text{tare}}$  et un poids global incluant l'éthanol  $m_{\text{globale}}$ . La densité se calcule à partir de :

$$d(\text{EtOH}) = (m_{\text{globale}} - m_{\text{tare}}) / V$$

Pour des raisons de clarté, seuls trois effets seront envisagés : Etalonnage du matériel, Température, et la fidélité de chaque détermination. Les Figures D1-D3 illustrent graphiquement le processus.

**D.4.2** Un diagramme des causes et des effets se compose d'une structure hiérarchique conduisant à un résultat unique. Pour le présent objectif, ce résultat est un résultat analytique particulier ( $d(\text{EtOH})$  sur la Figure D1). Les « flèches » conduisant au résultat sont les effets contributifs, lesquels englobent à la fois les résultats de mesures intermédiaires particulières et d'autres facteurs, comme les effets environnementaux ou de matrice. Chaque flèche peut également avoir à son tour d'autres effets contributifs. Ces « effets » comprennent tous les facteurs affectant le résultat, qu'ils soient variables ou constants; les incertitudes sur l'un quelconque de ces effets contribueront manifestement à l'incertitude sur le résultat.

**D.4.3** La Figure D1 présente un diagramme possible découlant directement de l'application des étapes 1 à 3. Les principales flèches sont les paramètres dans l'équation et les effets sur chacun sont représentés par des flèches subsidiaires. Remarquez qu'il y a deux effets dits de « température », trois effets dits de « fidélité » et trois effets « d'étalonnage ».

**D.4.4** La Figure D2 présente les effets de la fidélité et de la température chacun étant regroupé selon la seconde règle (même effet/moment) ; La température peut être traitée comme un effet unique sur la densité, tandis que les variations distinctes survenant dans chaque détermination contribuent à une variation observée lorsque l'on réitère la méthode complète.

**D.4.5** Le biais d'étalonnage sur les deux pesées se neutralise et peut être supprimé (Figure D3) selon la première règle d'affinement (neutralisation).

**D.4.6** Enfin, il faudra distinguer les flèches d'« étalonnage » restantes comme étant deux contributions (différentes) en raison d'une réponse éventuelle non linéaire de la balance, couplée à l'incertitude d'étalonnage associée à la détermination volumétrique.

Figure D1: Liste initiale

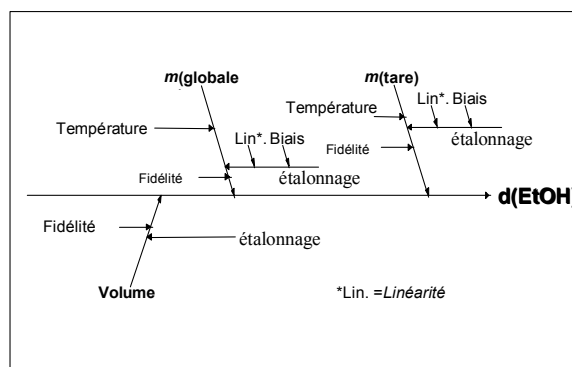


Figure D2: Combinaison d'effets similaires

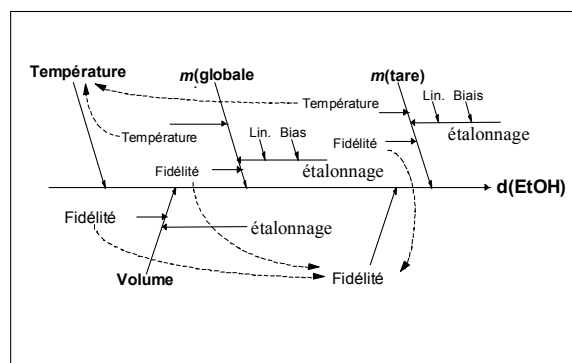
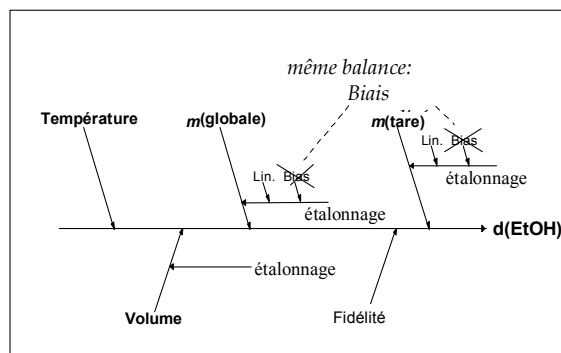


Figure D3: Neutralisation





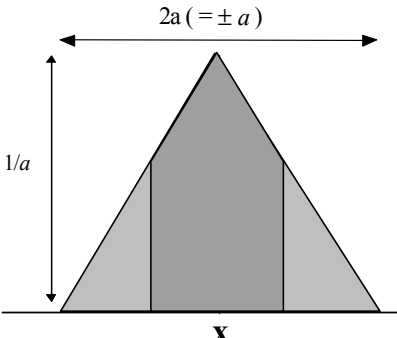
### Annexe E - Procédures Statistiques Utiles

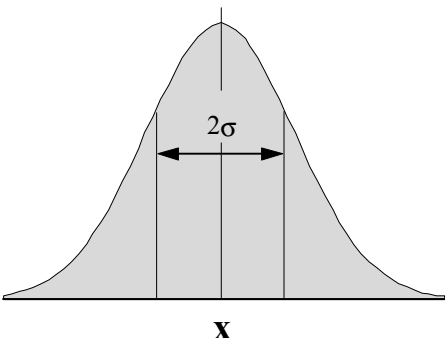
#### E.1 Fonctions de Distribution

Le tableau suivant indique comment calculer une incertitude type à partir des paramètres des deux fonctions de distribution les plus importantes et donne une indication des circonstances dans lesquelles chacune doit être utilisée.  
 EXEMPLE

Un chimiste estime qu'un facteur contributif n'est pas inférieur à 7 ni supérieur à 10, mais estime que la valeur pourrait se situer n'importe où entre ces deux valeurs, sans savoir si une partie de l'intervalle est plus probable que l'autre. C'est une description d'une fonction de distribution rectangulaire ayant un intervalle  $2a = 3$  (demi-intervalle de  $a = 1,5$ ). A l'aide de la fonction ci-dessous correspondant à une distribution rectangulaire, il est possible de calculer une estimation de l'incertitude type. En se servant de l'intervalle ci-dessus,  $a = 1,5$ , on obtient une incertitude type de  $(1,5/\sqrt{3}) = 0,87$ .

Distribution rectangulaire		
Forme	A utiliser quand :	Incertitude
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Un certificat ou une autre spécification donne des limites sans spécifier le niveau de confiance (par exemple 25 ml ± 0,05 ml)</li> <li>Une estimation est faite sous la forme d'un intervalle maximum (<math>\pm a</math>) sans connaître la forme de la distribution.</li> </ul>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$

Distribution triangulaire		
Forme	A utiliser quand :	Incertitude
 <p>The diagram shows a triangle with a horizontal base labeled <math>2a (= \pm a)</math> and a vertical height labeled <math>1/a</math>. The x-axis is labeled <math>X</math>.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Les informations disponibles sur <math>x</math> sont moins limitées que pour une distribution rectangulaire. Des valeurs proches de <math>x</math> sont plus probables que celle situées près des bornes.</li> <li>Une estimation est établie sous la forme d'un intervalle maximum (<math>\pm a</math>) décrit à l'aide d'une distribution symétrique.</li> </ul>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$

Distribution normale		
Forme	A utiliser quand :	Incertitude
 <p>The diagram shows a normal distribution curve with a horizontal width labeled <math>2\sigma</math>. The x-axis is labeled <math>X</math>.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Une estimation est faite à partir des observations répétées d'un processus variant de manière aléatoire.</li> <li>Une incertitude est donnée sous la forme d'un écart-type <math>s</math>, d'un écart-type relatif <math>s/\bar{x}</math> ou d'un écart-type % RSD sans spécifier la distribution.</li> <li>Une incertitude est donnée sous la forme d'un intervalle de confiance à 95 % (ou autre) <math>x \pm c</math> sans spécification sur la distribution.</li> </ul>	$u(x) = s$ $u(x) = s$ $u(x) = x \cdot (s / \bar{x})$ $u(x) = \frac{CV\%}{100} \cdot x$ $u(x) = c / 2$ (pour $c$ à 95 %) $u(x) = c / 3$ (pour $c$ à 99.7 %)

## E.2 Méthode du tableur pour calculer l'incertitude

**E.2.1** Il est possible d'utiliser le logiciel d'un tableur pour simplifier les calculs indiqués dans la Section 8. La procédure bénéficie d'une méthode numérique arrondie de calcul différentiel, et il suffit de connaître la formule de calcul utilisée pour déduire le résultat final ( $y$  compris tous les facteurs de correction nécessaires ou les influences) et les valeurs numériques des paramètres ainsi que leurs incertitudes. La description ici est conforme à celle de Kragten [H.12].

**E.2.2** Dans l'expression pour  $u(y(x_1, x_2, \dots, x_n))$  :

$$\sqrt{\sum_{i=1,n} \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2 + \sum_{i,k=1,n} \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_k} \cdot u(x_i, x_k) \right)}$$

à condition que  $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$  soit linéaire dans  $x_i$  ou que  $u(x_i)$  soit faible comparée à  $x_i$ , les différentielles partielles ( $\partial y / \partial x_i$ ) peuvent être arrondies selon :

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)}$$

En multipliant par  $u(x_i)$  pour obtenir l'incertitude  $u(y, x_i)$  sur  $y$  due à l'incertitude sur  $x_i$ , on obtient :

$$u(y, x_i) \approx y(x_1, x_2, \dots, (x_i + u(x_i)), \dots, x_n) - y(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$$

Ainsi  $u(y, x_i)$  est précisément la différence entre les valeurs de  $y$  calculées respectivement pour  $[x_i + u(x_i)]$  et  $x_i$ .

**E.2.3** L'hypothèse de la linéarité ou des valeurs faibles de  $u(x_i)/x_i$  ne sera pas réalisée dans tous les cas. Pourtant, la méthode fournit vraiment une exactitude acceptable à des fins pratiques quand on la considère par rapport aux approximations indispensables faites lors de l'estimation des valeurs de  $u(x_i)$ . Référence H.12. On discute de cette question plus à fond et des méthodes de contrôle de la validité de l'hypothèse  $y$  sont suggérées.

**E.2.4** On paramètre le tableur de base de la manière suivante, en supposant que le résultat  $y$  est une fonction des quatre paramètres  $p, q, r$ , et  $s$  :

- i) Rentrer les valeurs de  $p, q$ , etc. et la formule permettant de calculer  $y$  dans la colonne A du tableur. Copier la colonne A dans les colonnes suivantes une fois pour chaque variable en  $y$  (voir Figure E2.1). Il est commode de placer les valeurs des incertitudes  $u(p), u(q)$  et ainsi de suite sur la ligne 1 comme c'est indiqué.
- ii) Ajouter  $u(p)$  à  $p$  dans la cellule B3,  $u(q)$  à  $q$  dans la cellule C4 etc., comme sur la Figure E2.2. Lors de l'exécution d'un nouveau calcul du tableur, la cellule B8 devient alors  $f(p+u(p), q, r, \dots)$  (appelé

$f(p', q, r, \dots)$  sur les Figures E2.2 et E2.3), la cellule C8 devient  $f(p, q+u(q), r, \dots)$  etc.

- iii) Sur la ligne 9 entrer la ligne 8 diminuée de A8 (par exemple, la cellule B9 devient B8-A8). Les valeurs de  $u(y, p)$  prennent la forme de

$$u(y, p) = f(p+u(p), q, r, \dots) - f(p, q, r, \dots) \text{ etc.}$$

- iv) Pour obtenir l'incertitude type sur  $y$ , on élève au carré ces contributions distinctes, on les additionne ensemble et ensuite on prend la racine carrée, en plaçant  $u(y, p)^2$  sur la ligne 10 (Figure E2.3) et en plaçant la racine carrée de leur somme en A10. C'est-à-dire, que la cellule A10 correspond à l'exécution de la formule

$$\text{SQRT}(\text{SUM}(\text{B10}+\text{C10}+\text{D10}+\text{E10}))$$

Qui donne l'incertitude type sur  $y$ .

**E.2.5** Les contenus des cellules B10, C10 etc. présentent les contributions élevées au carré  $u(y, x_i)^2 = (c_i u(x_i))^2$  des composantes distinctes de l'incertitude sur  $y$  et il est donc aisé de voir quelles sont les composantes significatives.

**E.2.6** On peut rapidement mettre à jour les calculs dans la mesure où les valeurs de chaque paramètre changent ou les incertitudes sont affinées. Dans l'étape i) ci-dessus, plutôt que de copier la colonne A directement dans les colonnes B-E, copier les valeurs de  $p$  à  $s$  en fonction de la référence, c'est-à-dire, les cellules de B3 à E3 renvoient toutes à A3, de B4 à E4 renvoient à A4 etc. Les lignes horizontales sur la Figure E2.1 présentent le référencement pour la ligne 3. Remarquez que les cellules B8 à E8 devraient encore renvoyer aux valeurs dans les colonnes B à E respectivement, comme indiqué pour la colonne B par les flèches verticales sur la Figure E2.1. Dans l'étape ii) ci-dessus, ajouter les références à la ligne 1 en fonction de la référence (comme indiqué par les flèches sur la Figure E2.1). Par exemple, la cellule B3 devient A3+B1, la cellule C4 devient A4+C1 etc. Des modifications intervenant soit sur les paramètres ou sur les incertitudes se refléteront alors immédiatement sur le résultat global en A8 et l'incertitude type composée en A10.

**E.2.7** Si les variables ne sont pas corrélées, le terme supplémentaire nécessaire est ajouté à la SOM en A10. Par exemple, si  $p$  et  $q$  sont corrélées avec un coefficient de corrélation  $r(p, q)$ , alors on ajoute le terme supplémentaire  $2 \times r(p, q) \times u(y, p) \times u(y, q)$  à la somme calculée avant d'en prendre la racine carrée. Il est par conséquent facile d'inclure la corrélation en ajoutant sur le tableur les termes supplémentaires appropriés.

Figure E2.1

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	p	p	P	p
4	q	q	q	Q	q
5	r	r	r	R	r
6	s	s	s	S	s
7					
8	$y = f(p,q,..)$	$y = f(p,q,..)$	$y = f(p,q,..)$	$y = f(p,q,..)$	$Y = f(p,q,..)$
9					
10					
11					

Figure E2.2

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	$p + u(p)$	p	P	p
4	q	q	$q + u(q)$	Q	q
5	r	r	r	$r + u(r)$	r
6	s	s	s	s	$s + u(s)$
7					
8	$y = f(p,q,..)$	$y = f(p',...)$	$y = f(..q',..)$	$y = f(..r',..)$	$Y = f(..s',..)$
9		u(y,p)	u(y,q)	u(y,r)	u(y,s)
10					
11					

Figure E2.3

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	$p + u(p)$	p	P	p
4	q	q	$q + u(q)$	Q	q
5	r	r	r	$r + u(r)$	r
6	s	s	s	S	$s + u(s)$
7					
8	$y = f(p,q,..)$	$y = f(p',...)$	$y = f(..q',..)$	$y = f(..r',..)$	$y = f(..s',..)$
9		u(y,p)	u(y,q)	u(y,r)	u(y,s)
10	u(y)	$u(y,p)^2$	$u(y,q)^2$	$u(y,r)^2$	$u(y,s)^2$
11					

### E.3 Incertitudes résultant de l'étalonnage linéaire par les moindres carrés

**E.3.1** Souvent on étalonne une méthode analytique ou un appareil en observant les réponses,  $y$ , aux différentes concentrations de l'analyte,  $x$ . Dans la majorité des cas, cette relation est considérée comme linéaire :

$$y = b_0 + b_1 x \quad \text{Eq. E3.1}$$

Ensuite on se sert de cette droite d'étalonnage pour obtenir la concentration  $x_{pred}$  de l'analyte à partir d'un échantillon qui produit une réponse observée  $y_{obs}$  à partir de :

$$x_{pred} = (y_{obs} - b_0) / b_1 \quad \text{Eq. E3.2}$$

Il est courant de déterminer les constantes  $b_1$  et  $b_0$  à l'aide d'une régression des moindres carrés pondérés ou non pondérés sur un ensemble de  $n$  paires de valeurs  $(x_i, y_i)$ .

**E.3.2** Il y a quatre sources principales d'incertitude à envisager face à une incertitude sur la concentration estimée  $x_{pred}$  :

- Des variations aléatoires sur la mesure de  $y$ , affectant à la fois les réponses de référence  $y_i$  et la réponse mesurée  $y_{obs}$ .
  - Des effets aléatoires donnant lieu à des erreurs dans les valeurs de référence assignées  $x_i$ .
  - Les valeurs de  $x_i$  et de  $y_i$  peuvent être soumises à un écart constant inconnu, par exemple apparaissant lorsque les valeurs de  $x$  sont obtenues à partir d'une dilution en série d'une solution mère
  - L'hypothèse de la linéarité peut ne pas être valide
- Parmi elles, les variations aléatoires les plus significatives pour une pratique normale sont des variations aléatoires sur  $y$ , et des méthodes d'estimation de l'incertitude pour cette source sont détaillées ici. Les sources restantes sont également envisagées rapidement dans le but de donner une indication des méthodes qui existent.

**E.3.3** L'incertitude  $u(x_{pred}, y)$  sur une valeur prévue  $x_{pred}$  due à la variabilité sur  $y$  peut être estimée de plusieurs manières :

**A partir de la variance et de la covariance calculées.**

Si les valeurs de  $b_1$  et de  $b_0$ , leurs variances  $\text{var}(b_1)$ ,  $\text{var}(b_0)$  et leur covariance,  $\text{covar}(b_1, b_0)$ , sont déterminées par la méthode des moindres carrés, la variance sur  $x$ ,  $\text{var}(x)$ , obtenue à l'aide de la formule du Chapitre 8 En calculant les différentielles des équations normales, est donnée par :

$$\text{var}(x_{pred}) = \frac{\text{var}(y_{obs}) + x_{pred}^2 \cdot \text{var}(b_1) + 2 \cdot x_{pred} \cdot \text{covar}(b_0, b_1) + \text{var}(b_0)}{b_1^2} \quad \text{Eq. E3.3}$$

Et l'incertitude correspondante  $u(x_{pred}, y)$  est  $\sqrt{\text{var}(x_{pred})}$ .

**A partir des données d'étalonnage.**

Il est possible d'écrire la formule ci-dessus pour la  $\text{var}(x_{pred})$  en termes d'ensemble de  $n$  points de données,  $(x_i, y_i)$ , utilisés pour déterminer la fonction d'étalonnage :

$$\text{var}(x_{pred}) = \text{var}(y_{obs}) / b_1^2 + \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left( \frac{1}{\sum w_i} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{(\sum w_i x_i^2) - (\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i} \right) \quad \text{Eq. E3.4}$$

où  $S^2 = \frac{\sum w_i (y_i - y_{fi})^2}{(n - 2)}$ ,  $(y_i - y_{fi})$  est le reste

correspondant au  $i^{\text{ème}}$  point,  $n$  est le nombre de points de données dans l'étalonnage,  $b_1$  le gradient calculé le mieux ajusté,  $w_i$  le poids assigné à  $y_i$  et  $(x_{pred} - \bar{x})$  la différence entre  $x_{pred}$  et la moyenne  $\bar{x}$  des  $n$  valeurs  $x_1, x_2 \dots$

Pour les données non pondérées et quand  $\text{var}(y_{obs})$  est fondée sur  $p$  mesures, l'équation E3.4 devient :

$$\text{var}(x_{pred}) = \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n} \right) \quad \text{Eq. E3.5}$$

C'est la formule qui est utilisée dans l'exemple 5 avec  $S_{xx} = \left[ \sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n \right] = \sum (x_i - \bar{x})^2$ .

**D'après les informations fournies par le logiciel utilisé pour déduire les courbes d'étalonnage.**

Certains logiciels donnent la valeur de  $S$ , décrite de façon différente par exemple en tant qu'erreur RMS ou erreur type résiduelle. Celle-ci peut être ensuite utilisée dans l'équation E3.4 ou E3.5. Toutefois certains logiciels peuvent aussi donner l'écart-type  $s(y_c)$  sur une valeur de  $y$  calculée à partir de la droite ajustée pour une certaine nouvelle valeur de  $x$  et il est possible de s'en servir pour calculer  $\text{var}(x_{pred})$  puisque, pour  $p = 1$

$$s(y_c) = S \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n}}$$

donnant par comparaison avec l'équation E3.5,

$$\text{var}(x_{pred}) = [s(y_c) / b_1]^2 \quad \text{Eq. E3.6}$$

**E.3.4** Les valeurs de référence  $x_i$  peuvent comporter chacune des incertitudes qui se propagent jusqu'au résultat final. Sur le plan pratique, les incertitudes sur ces valeurs sont habituellement faibles comparées aux incertitudes sur les réponses du système  $y_i$ , et peuvent être ignorées. Une estimation approximative de

l'incertitude  $u(x_{pred}, x_i)$  sur une valeur prédite  $x_{pred}$  due à l'incertitude sur une valeur de référence particulière  $x_i$  est :

$$u(x_{pred}, x_i) \approx u(x_i)/n \quad \text{Eq. E3.7}$$

Où  $n$  est le nombre de valeurs  $x_i$  utilisées dans l'étalonnage. Cette expression peut servir à contrôler la signification de  $u(x_{pred}, x_i)$ .

**E.3.5** L'incertitude résultant de l'hypothèse selon laquelle la relation entre  $y$  et  $x$  est linéaire normalement n'est pas suffisamment importante pour nécessiter une estimation supplémentaire. A condition que les résidus montrent qu'il n'y a pas d'écart systématique significatif de cette relation supposée, l'incertitude résultant de cette hypothèse (en plus de celle couverte par l'augmentation résultant de la variance de  $y$ ) peut être considérée comme négligeable. Si les restes montrent une tendance systématique alors il peut être indispensable d'inclure des termes plus élevés dans la fonction d'étalonnage. Des méthodes de calcul de la  $\text{var}(x)$  dans ces cas-là sont données dans les textes des

normes. On peut également émettre un avis fondé sur la dimension de la tendance systématique.

**E.3.6** Les valeurs de  $x$  et de  $y$  peuvent être sujettes à un écart constant inconnu (apparaissant par exemple quand les valeurs de  $x$  sont obtenues à partir d'une dilution en série d'une solution mère qui comporte une incertitude sur sa valeur certifiée). Si les incertitudes types sur  $y$  et  $x$  résultant de ces effets sont  $u(y, \text{const})$  et  $u(x, \text{const})$ , alors l'incertitude sur la valeur interpolée  $x_{pred}$  est donnée par :

$$u(x_{pred})^2 = u(x, \text{const})^2 + (u(y, \text{const})/b_1)^2 + \text{var}(x) \quad \text{Eq. E3.8}$$

**E.3.7** Il est possible de calculer les quatre composantes de l'incertitude décrites dans le paragraphe E3.2 à l'aide des Eq. E3.3 à Eq. E3.8. On peut alors calculer l'incertitude globale résultant du calcul réalisé à partir d'un étalonnage linéaire en combinant normalement ces quatre composantes.

## E.4 : Recueil d'informations sur l'incertitude en fonction de la concentration d'analyte

### E.4.1 Introduction

**E.4.1.1** En mesure chimique on observe souvent que, sur un large éventail de concentrations d'analyte, les contributions qui prévalent sur l'incertitude globale varient pratiquement de façon proportionnelle à la concentration d'analyte, c'est-à-dire  $u(x) \propto x$ . Dans ces cas là, il est souvent judicieux de chiffrer les incertitudes sous forme d'écart-types ou, par exemple, d'écart-type relatif (% RSD).

**E.4.1.2** Lorsque l'incertitude n'est pas affectée par la concentration, par exemple aux faibles concentrations ou lorsqu'il s'agit d'un éventail relativement étroit de concentrations d'analyte, il est généralement préférable d'indiquer l'incertitude sous forme d'une valeur absolue.

**E.4.1.3** Dans certains cas, les effets constants et proportionnels sont tous deux importants. Dans cette section est formulée une démarche générale destinée à consigner les informations relatives à l'incertitude où à la variation de l'incertitude quand la concentration d'analyte constitue un résultat et que le fait d'en rendre compte avec un simple écart-type est insuffisant.

### E.4.2 Bases de la démarche

**E.4.2.1** Pour tenir compte à la fois de la proportionnalité de l'incertitude et de la possibilité d'une valeur pratiquement constante en fonction de la concentration, on se sert de l'expression générale suivante :

$$u(x) = \sqrt{s_0^2 + (x \cdot s_1)^2} \quad [1]$$

où

$u(x)$  est l'incertitude type composée sur le résultat  $x$  (c'est-à-dire, l'incertitude exprimée sous forme d'un écart-type)

$s_0$  représente une contribution constante à l'incertitude globale

$s_1$  est une constante de proportionnalité.

L'expression est basée sur la méthode normale qui consiste à combiner les deux contributions à l'incertitude globale, en supposant qu'une contribution ( $s_0$ ) est constante et que l'autre ( $xs_1$ ) est proportionnelle au résultat. La figure E4.1 présente la forme de cette expression.

REMARQUE : La démarche ci-dessus ne peut être appliquée que si le calcul concerne un grand nombre de valeurs. Lorsque l'on utilise une étude expérimentale, souvent il sera impossible d'établir la fonction parabolique correspondante. Dans de telles circonstances, on peut obtenir une approximation à l'aide d'une simple régression linéaire grâce à quatre incertitudes composées ou plus recueillies pour différentes concentrations de l'analyte. Cette procédure est en accord avec celle employée dans des études de reproductibilité et de répétabilité

conformément à la norme ISO 5725:1994. L'expression correspondante est alors  $u(x) \approx s'_0 + x \cdot s'_1$

**E.4.2.2** La figure peut être séparée en régions semblables (A à C sur la figure) :

A : L'incertitude est dominée par le terme  $s_0$ , et est pratiquement constante et proche de  $s_0$ .

B : Les deux termes contribuent de manière significative ; l'incertitude résultante est significativement plus élevée que  $s_0$  ou que  $xs_1$ , et une certaine courbure est visible.

C : Le terme  $xs_1$  prédomine ; l'incertitude croît pratiquement de façon linéaire parallèlement à l'augmentation de  $x$  et est proche de  $xs_1$ .

**E.4.2.3** Remarquez que dans de nombreux cas expérimentaux le tracé complet de la courbe ne sera pas visible. Très souvent, l'ensemble de la gamme de la concentration d'analyte autorisée par le domaine d'utilisation de la méthode se situe dans une seule région du graphique ; il en résulte un nombre de cas particuliers traités de manière plus détaillée ci-dessous.

### E.4.3 Recueil d'informations sur les résultats des incertitudes dépendantes de la concentration

**E.4.3.1** En général, il est possible de fournir des informations sur les incertitudes sous la forme d'une valeur pour  $s_0$  et pour  $s_1$ . On peut se servir de ces valeurs pour obtenir une estimation de l'incertitude sur la portée de la méthode. Ceci est particulièrement intéressant lorsque des calculs pour des méthodes bien caractérisées sont implémentés sur des systèmes informatiques, où la forme générale de l'équation peut être entrée indépendamment des valeurs des paramètres (l'une d'entre elles pouvant être nulle - voir ci-dessous). Il est par conséquent recommandé, sauf dans les cas particuliers indiqués ci-dessous ou lorsque la dépendance est forte mais n'est pas linéaire\*, de recueillir des informations sur les incertitudes sous la forme de valeurs correspondant à un terme constant représenté par  $s_0$  et à un terme variable représenté par  $s_1$ .

\* Un exemple important de dépendance non linéaire est l'effet du bruit de fond d'un appareil sur la mesure de l'absorption pour des absorptions élevées proches de la limite supérieure de la capacité de l'appareil. Cet effet est particulièrement prononcé si l'on calcule l'absorption à partir du pourcentage de transmission (comme dans la spectroscopie en infrarouge). Dans ces circonstances, le bruit de base induit de très grandes incertitudes sur les chiffres d'absorption élevée et l'incertitude s'accroît plus rapidement que ce qu'une simple estimation linéaire laisserait prévoir. La démarche habituelle consiste à diminuer l'absorption, classiquement par dilution, de façon à ramener les chiffres d'absorption dans la gamme utile; le modèle linéaire employé ici normalement conviendra. D'autres exemples englobent la réponse 'sigmoïdale' de certaines méthodes d'immuno-dosage

#### E.4.4. Cas particuliers

##### E.4.4.1. Incertitude ne dépendant pas de la concentration d'analyte ( $s_0$ dominant)

En général l'incertitude sera en réalité indépendante de la concentration d'analyte observée quand :

- Le résultat est proche de zéro (par exemple, dans les limites de détection fixées pour la méthode). Région A dans la figure E4.1
- L'éventail possible des résultats (fixé dans la portée de la méthode ou dans une déclaration de la portée concernant l'estimation de l'incertitude) est restreint comparé à la concentration observée.

Dans ces circonstances, la valeur de  $s_I$  peut être consignée comme étant égale à zéro.  $s_0$  est normalement l'incertitude type calculée.

##### E.4.4.2. Incertitude dépendant totalement de l'analyte ( $s_I$ dominant)

Lorsque le résultat est loin d'être nul (par exemple, au-dessus d'une « limite de détermination ») et qu'il est vraisemblable que l'incertitude varie proportionnellement à la concentration d'analyte autorisée dans la portée de la méthode, le terme  $xs_I$  prédomine (voir Région C dans la figure E4.1). Dans ces circonstances, et lorsque le domaine de la méthode n'englobe pas des concentrations d'analyte proches de zéro,  $s_0$  peut raisonnablement être consigné comme étant égal à zéro et  $s_I$  est simplement l'incertitude exprimée sous forme d'un écart-type relatif.

##### E.4.4.3. Dépendance intermédiaire

Dans les cas intermédiaires, et en particulier quand la situation correspond à la région B sur la figure E4.1, on peut choisir deux démarches :

###### a) Application d'une dépendance variable

La démarche la plus générale consiste à déterminer, à consigner et à utiliser à la fois  $s_0$  et  $s_I$ . Il est possible, quand c'est nécessaire, de fournir les estimations de l'incertitude en s'appuyant sur les résultats rendus. C'est la démarche, quand elle est réalisable, qui est recommandée.

REMARQUE : voir la remarque se rapportant à la section E4.2.

###### b) Application d'une approximation fixée

Une alternative qui peut être utilisée dans un essai général et lorsque :

- la dépendance n'est pas forte (c'est-à-dire, lorsque la proportionnalité est peu probable)  
*ou*
- l'éventail des résultats attendus est restreint donnant lieu dans tous les cas à des incertitudes qui ne varient pas de plus de 15 % environ par rapport à une estimation moyenne de l'incertitude ; il sera souvent raisonnable de calculer et d'indiquer une valeur donnée de l'incertitude, basée sur la valeur moyenne des résultats attendus et d'utilité générale. C'est-à-dire,

*soit*

on se sert d'une valeur moyenne ou d'une valeur typique pour  $x$  pour calculer une estimation donnée de l'incertitude et on se sert de celle-ci au lieu d'estimations calculées séparément

*soit*

on a obtenu un seul écart-type, fondé sur des études de matériaux couvrant l'ensemble de la gamme des concentrations d'analyte autorisées (dans le domaine d'estimation de l'incertitude) et selon toute vraisemblance il n'y a pas de proportionnalité. Ceci devrait généralement être traité comme un cas de dépendance nulle, et l'écart-type correspondant consigné comme étant  $s_0$ .

#### E.4.5. Détermination de $s_0$ et de $s_I$

**E.4.5.1.** Dans les cas particuliers où un terme prévaut, il suffira normalement d'utiliser l'incertitude en tant qu'écart-type ou écart-type relatif respectivement comme valeurs de  $s_0$  et de  $s_I$ . Lorsque la dépendance est moins évidente, cependant, il peut être nécessaire de déterminer  $s_0$  et  $s_I$  indirectement à partir d'une série d'estimations de l'incertitude pour différentes concentrations d'analyte.

**E.4.5.2.** Etant donné un calcul d'incertitude composée à partir des diverses composantes, certaines d'entre elles dépendent de la concentration d'analyte tandis que d'autres n'en dépendent pas, il serait normalement possible d'examiner la dépendance de l'incertitude globale vis-à-vis de la concentration d'analyte en procédant à une simulation. La procédure est la suivante :

- 1 : Calculer (ou obtenir expérimentalement) les incertitudes  $u(x_i)$  pour au moins dix concentrations  $x_i$  d'analyte, couvrant toute la gamme autorisée.
2. Tracer la courbe donnant  $u(x_i)^2$  en fonction de  $x_i^2$
3. A l'aide d'une régression linéaire, obtenir les estimations de  $m$  et de  $c$  pour la droite  $u(x)^2 = mx^2 + c$
4. Calculer  $s_0$  et  $s_I$  à partir de  $s_0 = \sqrt{c}$ ,  $s_I = \sqrt{m}$
5. Consigner  $s_0$  et  $s_I$

#### E.4.6. Compte-rendu

**E.4.6.1.** La démarche décrite ici permet d'obtenir une estimation d'une incertitude type pour un seul résultat. En principe, lorsqu'il faut rendre compte d'une incertitude, on le fera sous la forme suivante :

[résultat]  $\pm$  [incertitude]

où l'incertitude en tant qu'écart-type est calculée comme ci-dessus, et si nécessaire étendue (habituellement d'un facteur de deux) pour augmenter le niveau de confiance. Lorsque plusieurs résultats sont rendus ensemble, il est possible cependant, et c'est parfaitement acceptable, de donner une estimation de l'incertitude applicable à tous les résultats rendus.

**E.4.6.2.** La table E.4.1 donne quelques exemples. Selon les mêmes principes, il peut être utile de

présenter sous forme de tableaux les chiffres d'incertitude pour une liste d'analytes différents.

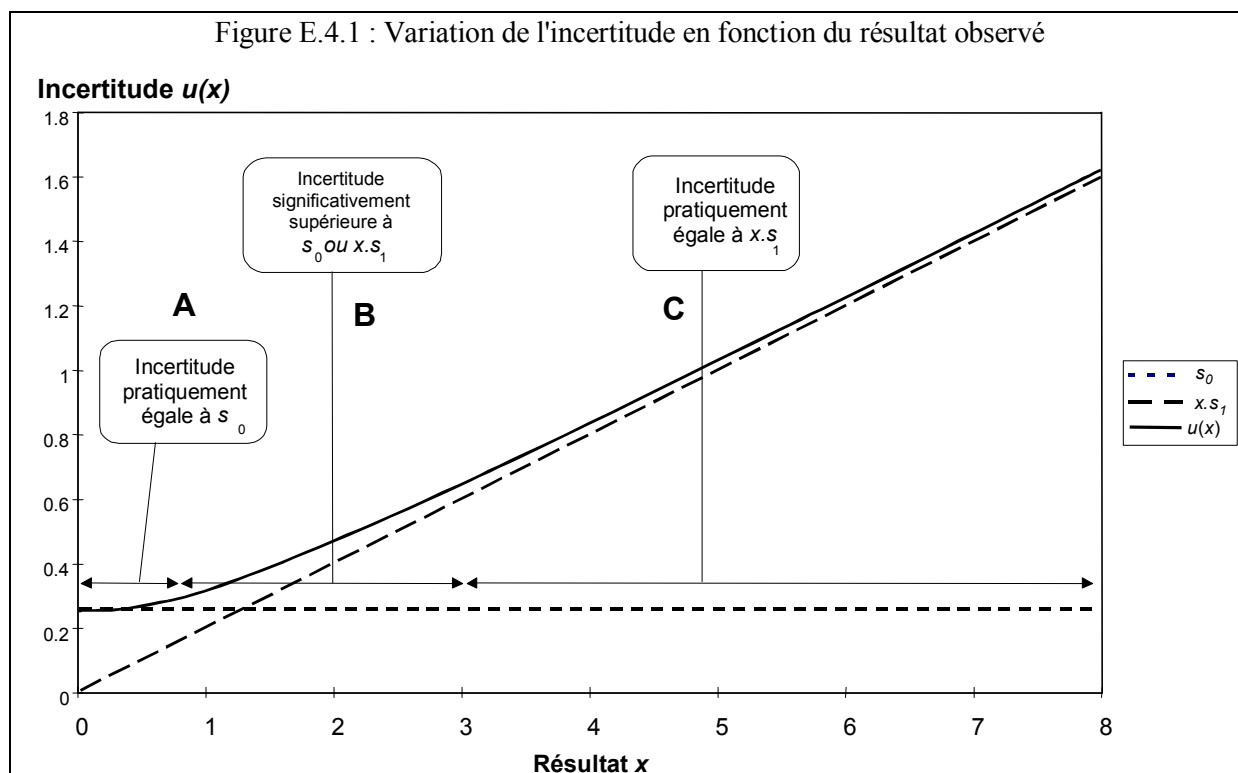
donner des résultats sous la forme « <x » ou « nd », normalement il conviendrait d'indiquer les limites utilisées en plus des incertitudes qui s'appliquent aux résultats au-dessus des limites de rendu des résultats.

REMARQUE : Lorsque l'on se sert d'une « limite de détection » ou d'une « limite de rendu de résultats » pour

Table E.4.1 : Résumer l'incertitude correspondant à plusieurs échantillons

Situation	Terme prévalant	Exemple(s) de compte(s)-rendu(s)
Incertitude pratiquement constante sur l'ensemble des résultats	$s_0$ ou approximation fixée (sections E.4.4.1 ou E.4.4.3a)	Ecart-type : incertitude élargie; intervalle de confiance à 95 %
Incertitude généralement proportionnelle à la concentration	$x s_1$ (voir section E.4.4.2)	Ecart-type relatif ; coefficient de variation (% CV)
Mélange de proportionnalité et de valeur limite inférieure pour l'incertitude	Cas intermédiaire (section E.4.4.3)	Indiquer % CV ou RSD associé à la limite inférieure en tant qu'écart-type.

Figure E.4.1 : Variation de l'incertitude en fonction du résultat observé





## Annexe F - Incertitude des Mesures à la Limite de Détection / Limite de Quantification

### F.1. Introduction

**F.1.1.** Aux faibles concentrations, une diversité croissante des effets devient significative, y compris, par exemple :

- la présence de bruit ou une instabilité de la valeur de base ;
- la contribution d'interférences sur le signal (global) ;
- l'influence de tous les blancs analytiques utilisés, et
- pertes survenant pendant l'extraction, la séparation ou la purification.

En raison de ces effets, tels que la diminution des concentrations d'analyte, l'incertitude relative associée au résultat tend à augmenter, d'abord jusqu'à une partie substantielle du résultat et finalement jusqu'au point où l'intervalle (symétrique) de l'incertitude comprend zéro. Cette région est typiquement associée à la limite pratique de détection pour une méthode donnée.

REMARQUE : La terminologie et les conventions associées aux mesures et aux comptes-rendus aux faibles concentrations d'analyte ont été amplement évoquées par ailleurs (voir Bibliographie [H.16, H.17, H.18] pour les exemples et les définitions). Ici, le terme « limite de détection » évoque seulement une concentration à laquelle la détection commence à poser des problèmes, et n'est pas associée à une définition spécifique.

**F.1.2.** Il est largement admis que l'utilité la plus importante de la « limite de détection » est d'indiquer à quel moment les performances de la méthode deviennent insuffisantes pour une quantification acceptable, de façon à pouvoir y apporter des améliorations. L'idéal, par conséquent serait de ne pas faire de mesures quantitatives dans cette région. Néanmoins, il y a tant de matériaux importants à des concentrations très faibles qu'il est inévitable de devoir procéder à des mesures et rendre des résultats obtenus dans cette région.

**F.1.3.** Le Guide ISO sur l'Incertitude des Mesures [H.2] ne donne pas d'explications explicites pour l'estimation de l'incertitude lorsque les résultats sont petits et les incertitudes grandes comparées aux résultats. En effet, la forme de base de la « loi de propagation des incertitudes », décrite au chapitre 8 de ce guide, peut cesser de s'appliquer de façon précise dans cette région ; une hypothèse sur laquelle est fondé le calcul est que l'incertitude est petite par rapport à la valeur du mesurande. Une difficulté supplémentaire, peut être d'ordre philosophique, découle de la définition de l'incertitude donnée par le Guide ISO : bien que des observations négatives soient tout à fait possibles et même fréquentes dans cette région, une dispersion implicite comprenant des valeurs inférieures

à zéro ne peuvent être « ... raisonnablement attribuées à la valeur du mesurande » lorsque le mesurande est une concentration, parce que des concentrations ne peuvent être elles-mêmes négatives.

**F.1.4.** Ces difficultés n'excluent pas l'application des méthodes exposées dans ce guide, mais il convient de s'entourer de quelques précautions en ce qui concerne l'interprétation et la façon de rendre compte des résultats de l'estimation de l'incertitude des mesures dans cette région. L'objectif de la présente Annexe est de fournir des conseils limités pour compléter ceux que l'on peut déjà trouver dans d'autres sources.

REMARQUE : Des réflexions semblables peuvent s'appliquer à d'autres régions ; par exemple, des fractions de mole ou de masse proches de 100 % peuvent occasionner des difficultés similaires.

### F.2. Observations et estimations

**F.2.1.** Un principe fondamental de la science des mesures est que les *résultats sont des estimations de valeurs vraies*. Les résultats analytiques, par exemple, sont disponibles initialement en unités du signal observé, par exemple en mV, en unités d'absorption *etc.* Pour pouvoir les communiquer à une audience plus large en particulier aux clients d'un laboratoire ou à d'autres autorités, il faut convertir les données brutes en une grandeur chimique, comme la concentration ou la quantité de matière. Cette conversion nécessite typiquement une procédure d'étalonnage (qui peut comprendre, par exemple, des corrections correspondant aux pertes observées et bien caractérisées). Quelle que soit la conversion, cependant, le chiffre généré demeure une observation, ou un signal. Si l'expérience est correctement effectuée, cette observation demeure la « meilleure estimation » de la valeur du mesurande.

**F.2.2.** Les observations ne sont pas toujours entravées par les mêmes limites fondamentales qui s'appliquent aux concentrations réelles. Par exemple, il est parfaitement judicieux de rendre une « concentration observée », c'est-à-dire, une estimation négative. Il est également judicieux de parler d'une dispersion éventuelle des *observations* qui s'étend dans la même région. Par exemple, lorsque l'on réalise une mesure sans biais sur un échantillon ne contenant pas d'analyte, on *devrait* constater que la moitié environ des observations sont négatives. En d'autres termes, des comptes-rendus du type :

$$\begin{aligned} \text{concentration observée} &= 2,4 \pm 8 \text{ mg l}^{-1} \\ \text{concentration observée} &= -4,2 \pm 8 \text{ mg l}^{-1} \end{aligned}$$

sont non seulement possibles ; ils doivent être considérés comme des déclarations valides.

**F.2.3.** Les méthodes d'estimation de l'incertitude décrites dans ce guide s'appliquent bien à l'estimation des incertitudes sur les observations. Il s'ensuit que lorsque l'on rend compte des observations et des incertitudes qui leur sont associées auprès d'une audience avertie, il n'y a pas d'obstacles ou de contradiction à rendre la meilleure estimation et l'incertitude qui lui est associée même si le résultat implique une situation physique impossible. En effet, dans certaines circonstances (par exemple, lorsque l'on rend une valeur correspondant à un blanc analytique utilisée par la suite pour corriger d'autres résultats) il est absolument essentiel de faire le compte-rendu de l'observation et de son incertitude (si grande soit-elle).

**F.2.4.** Ceci reste vrai même si l'emploi final du résultat est incertain. Comme seules l'observation et l'incertitude qui lui est associée peuvent être utilisées directement (par exemple, dans d'autres calculs, dans l'analyse des tendances ou pour une ré-interprétation), il faut toujours pouvoir disposer de l'observation dans son intégralité.

**F.2.5.** L'idéal est par conséquent de rapporter des observations valides et les incertitudes qui leur sont associées sans se préoccuper des valeurs.

### **F.3. Résultats interprétés et déclarations de conformité**

**F.3.1.** En dépit de ce qui précède, il faut admettre que de nombreux comptes-rendus d'analyses et de déclarations de conformité comportent quelques interprétations destinées à l'utilisateur final. Typiquement, une telle interprétation devrait comporter toute déduction importante à propos des concentrations d'analyte qui pourraient être raisonnablement présentes dans un matériau. Une telle interprétation est une déduction tirée de l'observation du monde réel et par conséquent devrait être selon toute attente (celle de l'utilisateur final) conforme à des limites réelles. Ainsi, de même, toute estimation de l'incertitude devrait être rendue en valeurs « réelles ».

**F.3.2.** Dans de telles circonstances, quand l'usage final est bien compris et quand l'utilisateur final ne peut être informé de façon réaliste de la nature des observations des mesures, on peut raisonnablement appliquer les conseils généraux donnés ailleurs (par exemple dans des références H.16, H.17, H.18) sur la façon de rendre compte des résultats pour de faibles concentrations.

**F.3.3.** Une autre précaution est, cependant, pertinente. La plupart des articles de la littérature sur les capacités de détection reposent essentiellement sur les statistiques des observations répétées. Il devrait être évident pour les lecteurs de ce présent guide que la variation observée est rarement une bonne indication de l'incertitude totale des résultats. Exactement comme avec des résultats dans toute autre région, il faut par conséquent réfléchir en profondeur à toutes les incertitudes affectant un résultat donné avant de rendre compte de ces valeurs.

## Annexe G - Sources Communes d'Incertitude et Valeurs d'Incertitude

Les tableaux suivants résument quelques exemples typiques de composantes d'incertitude. Les tableaux donnent :

- Le mesurande particulier ou la procédure expérimentale (détermination de la masse, du volume *etc*) ;
- Les principales composantes et sources d'incertitude dans chaque cas ;
- Une méthode suggérée permettant de déterminer l'incertitude résultant de chaque source ;
- Un exemple de cas typique.

Les tableaux sont supposés seulement résumer les exemples et indiquer des méthodes générales permettant d'estimer les incertitudes dans les analyses. Ils ne prétendent pas être exhaustifs et il est entendu que les valeurs données ne doivent pas être utilisées directement sans justification objective. Les valeurs peuvent, toutefois, contribuer à la décision consistant à savoir si une composante particulière est significative.

Détermination	Composantes de l'incertitude	Cause	Méthode de détermination	Valeurs Typiques	
				Exemple	Valeur
Masse	Incertitude de l'étalonnage de la balance	Exactitude limitée dans l'étalonnage	Indiquée sur le certificat d'étalonnage, convertie en écart-type	Balance de la figure 4	0,5 mg
	Linéarité		i) Expérience, avec une gamme de poids certifiés ii) Spécification du fabricant		Vers 0.5 x dernier chiffre significatif
	Lisibilité	Résolution limitée sur l'écran ou l'échelle	A partir du dernier chiffre significatif		0,5 x dernier chiffre significatif/ $\sqrt{3}$
	Dérive quotidienne	Variées, y compris la température	Ecart-type des pesées de contrôle à long terme. Calculer en tant qu'écart-type relatif si nécessaire.		Vers 0,5 x dernier chiffre significatif.
	Variation d'une mesure à l'autre	Variée	Ecart-type des échantillons successifs ou des pesées de contrôle		Vers 0,5 x dernier chiffre significatif.
	Effets de la densité (base : <i>conventionnelle</i> ) <sup>remarque 1</sup>	La disparité entre poids d'étalonnage / densité de l'échantillon est à l'origine d'une différence dans l'effet de la poussée atmosphérique	Calculés à partir de densités connues ou supposées et des conditions atmosphériques typiques	Acier, Nickel Aluminium Solides organiques Eau Hydrocarbures	1 ppm 20 ppm 50 à 100 ppm 65 ppm 90 ppm
	Effets de la densité (base : <i>sous vide</i> ) <sup>remarque 1</sup>	Comme ci-dessus.	Calculer l'effet de la poussée atmosphérique et l'effet de la poussée du substrat sur le poids d'étalonnage.	100 g eau 10 g Nickel	+ 0,1 g (effet) < 1 mg (effet)

Remarque 1 : Pour les principales constantes ou les définitions des unités du SI, les déterminations des masses à l'aide des pesées sont habituellement corrigées en poids sous vide. Dans la plupart des autres situations pratiques, le poids est exprimé sur une base *conventionnelle* telle que celle que l'OIML a définie [H.18]. La convention consiste à chiffrer les poids pour une densité de l'air de  $1,2 \text{ kg m}^{-3}$  et une densité de l'échantillon de  $8\,000 \text{ kg m}^{-3}$ , ce qui revient à peser de l'acier au niveau de la mer dans des conditions atmosphériques normales. La correction de la poussée en masse conventionnelle est égale à zéro lorsque la densité de l'échantillon est de  $8\,000 \text{ kg m}^{-3}$  ou que la densité de l'air est égale à  $1,2 \text{ kg m}^{-3}$ . Comme la densité de l'air est habituellement très proche de cette dernière valeur, la correction en poids conventionnel peut normalement être négligée. Les valeurs de l'incertitude standard données pour les effets liés à la densité sur une base de poids conventionnelle dans le Tableau ci-dessus sont suffisantes pour les estimations préliminaires des pesées sur une base conventionnelle sans correction de la poussée au niveau de la mer. La masse déterminée sur la base conventionnelle peut, toutefois, différer de la « masse vraie » (sous vide) de 0,1 % ou plus (voir les effets à la dernière ligne du tableau ci-dessus).

Détermination	Composantes de l'incertitude	Cause	Méthode de détermination	Valeurs Typiques	
				Exemple	Valeur
Volume (liquide)	Incertitude de l'étalonnage	Exactitude limitée dans l'étalonnage	Indiquée sur la spécification du fabricant, convertie en écart-type.  Pour la verrerie ASTM de classe A de volume V, la limite est approximativement de $V^{0.6}/200$	10 ml (Grade A)	$0.02 / \sqrt{3} = 0.01$ ml*
	Température	La variation de la température par rapport à la température de l'étalonnage provoque une différence dans le volume à la température normalisée.	$\Delta T \cdot \alpha / (2\sqrt{3})$ donne l'écart-type relatif, où $\Delta T$ est la gamme des températures possibles et $\alpha$ le coefficient de dilatation du volume du liquide. $\alpha$ est approximativement égal à $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour l'eau et à $1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour les liquides organiques.	100 ml d'eau	0.03 ml pour une manipulation réalisée à 3°C près de la température opératoire fixée
	Variation d'une mesure à l'autre	Variée	Ecart-type des volumes délivrés successifs de contrôle (trouvés par pesée)	Pipette de 25 ml	Répéter remplir / peser : $s = 0.0092$ ml

\* En supposant que la distribution est rectangulaire

Détermination	Composantes de l'incertitude	Cause	Méthode de détermination	Valeurs typiques	
				Exemple	Valeur
Concentration des matériaux de référence	Pureté	Les impuretés diminuent la quantité de matériaux de référence présents. Des impuretés réactives peuvent interférer avec la mesure.	Indiquée sur le certificat du fabricant. Les certificats de référence donnent habituellement des limites dans des conditions non définies ; par conséquent elles devront être traitées comme des distributions rectangulaires et il faudra les diviser par $\sqrt{3}$ . Remarque : si la nature des impuretés n'est pas indiquée, des tolérances ou des contrôles supplémentaires peuvent s'avérer nécessaires afin de fixer des limites quant aux interférences etc.	Hydrogène Phtalate de potassium de référence certifié comme étant : $99.9 \pm 0.1 \%$	$0.1/\sqrt{3} = 0.06 \%$
	Concentration (certifiée)	Incertitude certifiée sur la concentration du matériau de référence.	Indiquée sur le certificat du fabricant. Les certificats de référence donnent habituellement des limites inconditionnelles ; Par conséquent celles-ci doivent être traitées comme des distributions rectangulaires et être divisées par $\sqrt{3}$ .	Acétate de cadmium dans de l'acide acétique à 4 %. Certifiée comme étant $(1\ 000 \pm 2) \text{ mg l}^{-1}$	$2/\sqrt{3} = 1.2 \text{ mg l}^{-1}$ (0.0012 en tant qu'écart-type relatif)*
	Concentration (préparée à partir de matériaux certifiés)	Combinaison des incertitudes sur les valeurs de référence et les étapes intermédiaires	Combiner les valeurs pour les étapes préalables en tant qu'écart-types relatifs partout.	Acétate de cadmium après trois dilutions à partir de $1\ 000 \text{ mg l}^{-1}$ à $0.5 \text{ mg l}^{-1}$	$\sqrt{0.0012^2 + 0.0017^2 + 0.0021^2 + 0.0017^2}$ $= 0.0034$ en tant qu'écart-type relatif

\* En supposant la distribution rectangulaire

Détermination	Composantes d'incertitude	Cause	Méthode de détermination	Valeurs typiques	
				Exemple	Valeur
Absorbance	Etalonnage de l'appareil  Remarque : cette composante concerne la lecture de l'absorbance versus l'absorbance de référence, non pas l'étalonnage de la concentration contre la lecture de l'absorption	Exactitude limitée dans l'étalonnage.	Indiquée sur le certificat d'étalonnage sous forme de limites, convertie en écart-type		
	Variation d'une mesure à l'autre	Variée	Ecart-type des déterminations dupliquées, ou des performances de l'AQ.	Moyenne de 7 lectures de l'absorption avec $s = 1.63$	$1.63/\sqrt{7} = 0.62$
Echantillonnage	Homogénéité	Un sous-échantillonnage à partir d'un matériau inhomogène ne représentera généralement pas l'ensemble de manière exacte.  Remarque : un échantillonnage aléatoire donnera généralement un biais nul. Il peut s'avérer nécessaire de vérifier que l'échantillon est réellement aléatoire.	i) Ecart-type des résultats de sous-échantillons distincts (si l'inhomogénéité est importante par rapport à l'exactitude analytique).  ii) Ecart-type estimé à partir des paramètres connus ou supposés de la population .	Echantillonnage à partir de pain d'une inhomogénéité supposée bilatérale (Voir exemple A4)	Pour 15 portions provenant de 72 portions contaminées de l'ensemble et de 360 portions non contaminées de l'ensemble  $S : RSD = 0,58$

Détermination	Composantes de l'incertitude	Cause	Méthode de détermination	Valeurs typiques	
				Exemple	Valeur
Rendement lors de l'extraction	Taux moyen de récupération de l'analyte	L'extraction est rarement complète et peut ajouter ou inclure des composés qui interfèrent.	Rendement calculé en tant que récupération en pourcentage à partir d'un matériau de référence comparable ou d'un spike représentatif. L'incertitude est obtenue à partir de l'écart-type de la moyenne des expériences de récupération.  Remarque : la récupération peut également être calculée directement à partir des coefficients de partition précédemment mesurés.	Récupération de pesticides à partir du pain ; 42 expériences, moyenne 90 %, s = 28 % (Voir exemple A4)	$28/\sqrt{42} = 4.3 \%$ (0.048 en tant que RSD)
	Variation d'une mesure à l'autre dans le rendement d'extraction	Variées	Ecart-type des expériences répétées.	Récupération des pesticides dans le pain à partir de données appariées dupliquées. (Voir exemple A4)	0.31 en tant que RSD.



## Annexe H - Bibliographie

- H.1. ISO/IEC 17025:1999. General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories. ISO, Geneva (1999).
- H.2. Guide To The Expression Of Uncertainty In Measurement. ISO, Geneva (1993). (ISBN 92-67-10188-9) (Reprinted 1995)
- H.3. EURACHEM, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Laboratory of the Government Chemist, London (1995). ISBN 0-948926-08-2
- H.4. International Vocabulary of basic and general terms in Metrology. ISO, Geneva, (1993). (ISBN 92-67-10175-1)
- H.5. ISO 3534:1993. Statistics - Vocabulary and Symbols. ISO, Geneva, Switzerland (1993).
- H.6. Analytical Methods Committee, *Analyst* (London). 120 29-34 (1995).
- H.7. EURACHEM, The Fitness for Purpose of Analytical Methods. (1998) (ISBN 0-948926-12-0)
- H.8. ISO/IEC Guide 33:1989, "Uses of Certified Reference Materials". ISO, Geneva (1989).
- H.9. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 67, 331-343, (1995).
- H.10 ISO 5725:1994 (Parts 1-4 and 6). "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results". ISO, Geneva (1994). See also ISO 5725-5:1998 for alternative methods of estimating precision.
- H.11. I. J. Good, "Degree of Belief", in *Encyclopaedia of Statistical Sciences*, Vol. 2, Wiley, New York (1982).
- H.12. J. Kragten, "Calculating type deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique", *Analyst*, 119, 2161-2166 (1994).
- H.13. British Type BS 6748:1986. Limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware.
- H.14. S. L. R. Ellison, V. J. Barwick. *Accred. Qual. Assur.* 3 101-105 (1998).
- H.15. ISO 9004-4:1993, Total Quality Management. Part 2. Guidelines for quality improvement. ISO, Geneva (1993).
- H.16. H. Kaiser, *Anal. Chem.* 42 24A (1970).
- H.17. L.A. Currie, *Anal. Chem.* 40 583 (1968).
- H.18. IUPAC, Limit of Detection, *Spectrochim. Acta* 33B 242 (1978).
- H.19. OIML Recommendations IR 33 Conventional value of the result of weighing in air.