

Estimation des incertitudes

Contexte

L'«estimation des incertitudes» (EI) est source d'insécurité tant pour les clients que pour le laboratoire livrant les résultats d'analyse. Dans sa première édition de 1989, la norme sur l'assurance qualité EN 45001 concernant les laboratoires d'analyses chimiques demande à ces derniers d'estimer l'incertitude de mesure quand le client souhaite la connaître. La dispersion des valeurs de mesure qui influence l'interprétation du résultat d'une analyse chimique peut être large. Ce problème est connu depuis longtemps. Une approche largement utilisée pour déterminer l'estimation des incertitudes est basée sur le "GUM", le "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" édité en 1993 par l'Organisation internationale de standardisation ISO. L'erreur systématique et l'erreur aléatoire sont déterminées grâce à un nombre de tests statistiques. Les valeurs d'erreurs systématiques et aléatoires sont utilisées pour calculer la valeur de l'EI selon la loi sur la propagation des incertitudes. Le GUM permet de déterminer une EI combinée avec un intervalle de confiance de (par exemple) 95% quand on ajoute un facteur supplémentaire à la procédure de calcul de l'EI.

L'estimation des incertitudes chez Bachema

Dans son catalogue de prestations, Bachema classe ses paramètres d'analyse selon différentes catégories d'EI. Cette classification constitue une déclaration quant à la fiabilité et l'interprétabilité d'un résultat d'analyse. Par exemple, pour une analyse de HAP dans l'eau, une EI entre 24%-48% est indiquée. Cela signifie que le résultat peut varier de +/- 24% mais que la valeur réelle se trouve avec une probabilité de 95% dans un intervalle de +/- 48% de la valeur rapportée. Actuellement nous travaillons avec les 4 catégories suivantes:

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

L'EI exprimé en 4 catégories constitue la réponse de Bachema à la demande de la norme ISO EN 17025, selon laquelle les laboratoires d'analyses doivent tenir compte de leurs méthodes sur l'EI. Cette norme indique notamment quelles sont les méthodes à utiliser. L'EI selon Bachema prend en compte toutes les contributions à l'incertitude dès qu'un échantillon entre dans le laboratoire:

- préparation initiale (homogénéisation, division)
- préparation secondaire (extraction, dissolution, concentration, purification)
- dilution, mesure, quantification

Les catégories se réfèrent aux résultats d'analyses dans la plage de concentration pertinente et disposent d'un facteur de probabilité de 95%. Pour les résultats proche du seuil de quantification, l'EI indiquée n'est normalement pas utilisable. Dans ce cas, un facteur supplémentaire d'incertitude de 2-3 doit être pris en compte.

Evaluation et contrôle de l'estimation des incertitudes

Bachema AG a développé un système pour déterminer et contrôler l'EI qui est utilisable pour tous les échantillons en trois étapes. Dans la première étape l'EI est déterminé de deux manières:

- a) avec des tests analytiques pour la validation
- b) en estimant les contributions d'erreurs estimées lors de toutes les étapes des méthodes analytiques correspondantes

Dans la deuxième étape, on désigne une des quatre catégories à chaque paramètre et on vérifie si les deux EI déterminées se contredisent. La contradiction est rare. Si c'est le cas, la catégorie d'incertitude la plus grande est choisie. Dans une troisième étape, l'EI est continuellement surveillée par le biais d'analyses comparatives. Pour cela, des résultats de round-robin tests ainsi que des mesures de référence et de revalidation viennent accroître l'expérience concernant l'EI de chaque paramètre. Si l'EI fraîchement déterminée est identique à l'ancienne, elle est alors confirmée. Bachema dispose d'une expérience de dix années avec ce système en trois étapes permettant de déterminer l'EI. La plupart des EI ont plusieurs fois été contrôlé et par la suite confirmé ou adapté.

