

## Méthode d'approche globale de l'estimation des incertitudes de mesure

Annie Guerin et Henri Ciesielski<sup>1</sup>

**Résumé :** *Afin de répondre aux besoins des chercheurs ainsi qu'aux exigences de la norme ISO 17025, à l'Inra, le LAS, unité de service accréditée par le COFRAC (comité français d'accréditation), a développé une méthode originale d'estimation des incertitudes de mesures. Cette méthode, basée sur le traitement des données issues de cartes de contrôle et de résultats d'essais sur des sols d'un circuit d'essais d'aptitude, permet d'établir une relation simple entre un résultat (concentration en un élément) et l'incertitude associée, pour l'ensemble des analyses proposées.*

**Mots clefs :** incertitude de mesure, analyse de sols

### Introduction

Le laboratoire d'analyses des sols d'Arras (LAS) est une unité de services de l'Inra, accréditée par le COFRAC. Au LAS, les critères de validation d'une méthode d'analyse sont choisis en fonction des objectifs de la méthode, des besoins exprimés par nos partenaires et des exigences réglementaires auxquelles nous devons nous conformer. Parmi ces critères, l'incertitude des mesures occupe une place particulière non seulement pour son intérêt scientifique mais aussi pour la difficulté à l'estimer de façon rapide, économique et compatible avec le nombre d'échantillons et de données à traiter.

L'incertitude des mesures est le reflet de leur variabilité. Les sources de variabilité sont diverses (Feinberg et Laurentie, 2006) et notamment : la préparation des échantillons (conditions ambiantes, réactifs), la méthode de mesure (étalonnage, instrument) et l'expérience de l'opérateur ainsi que la nature même de l'échantillon et de l'analyte considéré. L'incertitude totale ( $I_t$ ) est donc propre à un laboratoire, à une matrice et à un niveau de concentration. Son calcul repose sur la répétition des analyses au sein d'une même série mais aussi sur la répétition des séries.

Le LAS traite plus de 25 000 échantillons de sols par an, correspondant à environ 200 000 analyses par an. Dans ces conditions, on comprendra aisément qu'il n'est pas envisageable d'estimer expérimentalement les incertitudes de mesure par des répétitions systématiques nécessitant du temps, une quantité d'échantillons importante et pour un coût non négligeable. L'idéal serait de disposer d'un modèle mathématique simple reliant l'incertitude à la mesure. Mais ce modèle n'existe pas dans la littérature. C'est pourquoi nous avons développé une stratégie d'évaluation des incertitudes de mesure avec pour objectif de définir une relation entre la concentration en analyte et l'incertitude associée. Afin d'illustrer cette démarche, nous exposons les résultats obtenus pour le dosage du Cadmium total dans les sols, dosé après minéralisation totale par de l'acide fluorhydrique (suivant la norme NF X 31-147).

---

<sup>1</sup> US0010 LAS - Laboratoire d'analyses des sols, INRA -F- 62000 ARRAS – [www.lille.inra.fr/las](http://www.lille.inra.fr/las)

☎ 03 21 21 86 38

✉ [Annie.Guerin@arras.inra.fr](mailto:Annie.Guerin@arras.inra.fr)

## 1. Principe et méthode

### 1.1 Démarche générale

Au LAS, le suivi de la qualité des résultats est réalisé d'une part à l'aide de cartes de contrôle élaborées pour chaque analyse avec un sol témoin (échantillon de contrôle interne) et d'autre part en participant régulièrement à des circuits inter-laboratoires. Nous avons émis l'hypothèse que les données ainsi obtenues peuvent être exploitées pour apporter des informations sur les incertitudes de mesure et établir un modèle mathématique de calcul. On peut également supposer qu'en étudiant une population représentative des sols, composée de sols issus d'un circuit d'essais d'aptitude, il est envisageable d'estimer une incertitude s'adaptant à l'ensemble des sols.

L'incertitude totale ( $I_t$ ) est définie mathématiquement par la relation :  $I_t = k \times s_{\text{total}}$  (1)

avec  $k$ , facteur d'élargissement, = 2 ou 3 selon de niveau de confiance choisi

(2 pour  $P = 0.05$  et 3 pour  $P = 0.01$ )

et  $s_{\text{total}}$  est l'écart type global.

Cet écart type global est tel que  $s_{\text{total}} = (s_{\text{intra}}^2 + s_{\text{inter}}^2)^{1/2}$  (2)

où  $s_{\text{intra}}$  est l'écart type intra série (répétitions au sein d'une même série)

et  $s_{\text{inter}}$  est l'écart type inter séries (lié aux répétitions des séries).

Ainsi, d'après les relations (1) et (2), pour estimer l'incertitude totale il nous faut évaluer les écarts types intra et inter séries correspondants.

L'approche originale développée au LAS consiste à estimer d'une part  $s_{\text{intra}}$  en fonction de la concentration de l'analyte et d'autre part  $s_{\text{inter}}$  en fonction de  $s_{\text{intra}}$ . Elle est basée sur les résultats d'essais de répétitions sur une population de sols d'un circuit d'essais d'aptitude judicieusement choisis ainsi que sur l'étude de nos cartes de contrôle.

Trois hypothèses sont avancées pour justifier cette démarche. D'une part, on considère que la meilleure estimation disponible des influences respectives des facteurs de répétabilité et de fidélité intermédiaire exprimée par  $r = s_{\text{inter}} / s_{\text{intra}}$  est issue des cartes de contrôle du LAS.

D'autre part, ayant observé sur nos cartes de contrôle que le rapport  $r$  est stable pour des analyses de même nature (ensemble des teneurs totales en éléments en traces dans les sols par exemple), on considère qu'il peut être généralisé à l'ensemble des échantillons et à divers niveaux de concentration.

Enfin, les éventuels écarts en justesse ne sont pas quantifiés et sont considérés comme non significatifs, dans la mesure où les résultats fournis pour des essais d'aptitude s'inscrivent dans les fourchettes de tolérance des circuits correspondants.

### 1.2 Evaluation de $s_{\text{intra}}$

Afin de mettre en évidence une relation entre l'écart type intra série,  $s_{\text{intra}}$ , et la concentration de l'analyte,  $C$ , nous avons étudié la répétabilité des analyses de 20 sols du circuit d'essais d'aptitude du Bipea (Bureau InterProfessionnel d'Etudes Analytiques) de caractéristiques physico-chimiques variées (**tableau 1**). Il s'agit de sols des années 2005, 2006 et 2007. L'étude de la répétabilité des mesures sur un nombre restreint de sols de caractéristiques contrastées permet d'évaluer  $s_{\text{intra}}$  à différents niveaux de concentration. Les déterminations étudiées sont de type agronomique (pH, oligo-éléments, cations échangeables,...) et environnementale (éléments en traces métalliques). Pour chaque type d'analyse, 3 répétitions ont été réalisées. A partir des données obtenues, les  $s_{\text{intra}}$  de chaque échantillon ont été calculés

puis des relations linéaires de type  $s_{\text{intra}} = a \times C + b$  (3) ont été recherchées pour chaque paramètre déterminé ( $a$  et  $b$  étant respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire).

**Tableau 1** : Quelques caractéristiques physico-chimiques globales des sols étudiés.

	pH eau	CEC (cmol+/kg)	Cd Total (mg/kg)	Argiles (g/kg)	Limons (g/kg)	Sables (g/kg)	C (g/kg)	N (g/kg)
Mini	5.48	3.27	0.06	82	96	34	4.49	0.42
Maxi	8.38	16.2	1.04	374	825	819	112	2.44
Médiane	7.42	13.1	0.25	180	554	217	16.4	1.35
Moyenne	7.28	11.3	0.31	203	527	270	25.0	1.39

### 1.3 Evaluation de $s_{\text{inter}}$

L'intérêt de définir une méthode d'évaluation de  $s_{\text{inter}}$  en fonction de  $s_{\text{intra}}$  est de pouvoir s'affranchir de « répéter les répétitions » des analyses de sols du Bipea réalisées pour évaluer  $s_{\text{intra}}$ .

Le LAS dispose de cartes de contrôle pour chaque type de paramètre proposé, construites à partir des données de répétitions intra-série et inter-séries d'un échantillon de contrôle interne. A partir de ces données, nous avons recherché des relations de type  $s_{\text{inter}} = K \times s_{\text{intra}}$  (4) entre les écarts types intra-série et les écarts types inter-séries obtenus pour un groupe d'éléments cohérent (différents éléments dosés par une même méthode analytique par exemple) sur une période d'un semestre. Dans le cas du dosage du cadmium total, nous avons recherché une relation entre les  $s_{\text{inter}}$  et les  $s_{\text{intra}}$  obtenus pour Cd, Cr, Cu, Co, Mo, Ni, Pb, Tl et Zn, ces éléments étant tous dosés par des techniques spectrométriques (ICP-AES et ICP-MS) dans le même minéralisat de sol.

### 1.4 Evaluation de l'incertitude de mesure

Si l'on reprend les équations (1) et (2), nous obtenons :

$$I_t = k \times (s_{\text{intra}}^2 + s_{\text{inter}}^2)^{1/2}$$

En intégrant l'équation (4), cette relation devient :

$$I_t = k \times [s_{\text{intra}}^2 + (K \times s_{\text{intra}})^2]^{1/2}$$

$$\text{d'où } I_t = k \times [s_{\text{intra}}^2 \times (K^2 + 1)]^{1/2}$$

$$\text{et } I_t = k \times s_{\text{intra}} \times (K^2 + 1)^{1/2}$$

En intégrant la relation (3), nous obtenons :

$$I_t = k \times (a \times C + b) \times (K^2 + 1)^{1/2}$$

$$\text{d'où } I_t = k \times a \times (K^2 + 1)^{1/2} \times C + k \times b \times (K^2 + 1)^{1/2}$$

que l'on peut reformuler en :

$$I_t = a' \times C + b'$$

$$\text{avec } a' = k \times a \times (K^2 + 1)^{1/2} \text{ (5)}$$

$$\text{et } b' = k \times b \times (K^2 + 1)^{1/2} \text{ (6)}$$

Ainsi, en évaluant expérimentalement «  $a'$  » et «  $b'$  » à partir de «  $a$  », «  $b$  » et «  $K$  » nous pouvons estimer l'incertitude totale de mesure en fonction de la concentration mesurée.

## 2. Résultats

Afin d'alléger la présentation des résultats, seuls quelques exemples représentatifs sont exposés ci-après et plus particulièrement celui du dosage de la teneur en cadmium total dans les sols. La **figure 1** montre la bonne relation obtenue entre les écarts types intra-série  $s_{\text{intra}}$  et les teneurs en Cd des 20 sols de circuit d'essais d'aptitude étudiés. Ainsi, pour Cd,  $s_{\text{intra}} = 0.026 \times C - 0.001$ . Le coefficient  $a$  (pente de la droite) est étroitement lié au coefficient de variation des mesures (CV) : une relation satisfaisante entre  $C$  et  $s_{\text{intra}}$  est le reflet d'un CV relativement constant sur l'ensemble de la gamme de concentration étudiée. De fait, lorsque la relation obtenue n'est pas satisfaisante,  $a$  est calculé à partir du CV moyen obtenu pour l'ensemble des 17 sols ( $a = CV_m/100$ ) et  $b$  (ordonnée à l'origine) est fixé comme étant égal au plus faible  $s_{\text{intra}}$  de la série. Il est également possible d'avoir  $a = 0$ ; dans ce cas l'incertitude est indépendante de la concentration, comme constaté pour le pHeau (**figure 2**). La valeur de  $b$  est alors fixée comme étant égale au  $s_{\text{intra}}$  de l'échantillon de contrôle interne du LAS.

La **figure 3** représente la relation entre les  $s_{\text{inter}}$  et les  $s_{\text{intra}}$  de l'échantillon de contrôle interne du LAS issus des cartes de contrôle de Cd, Cr, Cu, Co, Mo, Ni, Pb, Tl et Zn (dosés après minéralisation totale suivant la norme Afnor NF X 31-147). Pour l'ensemble de ces éléments, nous considérons donc que  $s_{\text{inter}} = 0.95 \times s_{\text{intra}}$ , d'où  $K \approx 1$ .

Au final, si nous reprenons comme exemple le cas de Cd total, qu'en est-il de l'estimation de l'incertitude des mesures ?

Nous avons défini que :

$$s_{\text{intra}} = 0.026 \times C - 0.001 \text{ (figure 1)}$$

$$s_{\text{inter}} = 1 \times s_{\text{intra}} \text{ (figure 3)}$$

$$\text{avec } a = 0.026, b = -0.001 \text{ et } K = 1$$

d'où, si l'on reprend les relations (5) et (6) :

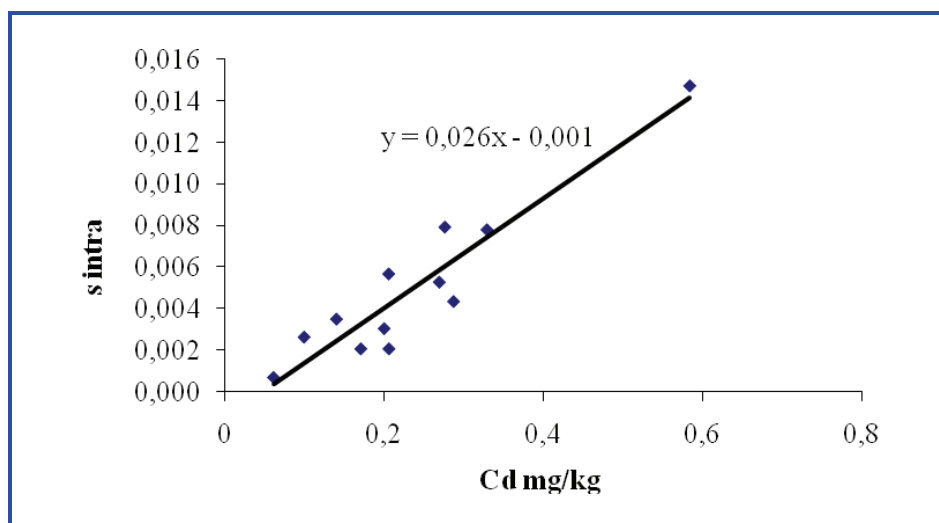
$$a' = k \times 0.026 \times 2^{1/2} = k \times 0.037$$

$$b' = k \times (-0.001) \times 2^{1/2} = k \times (-0.001)$$

Avec  $k = 3$ , nous obtenons :

$$I_t = 0.11 \times C + 0.004$$

Ainsi, à partir de cette formule, il nous est possible d'estimer l'incertitude de mesure de la concentration  $C$  en cadmium total dans les sols.



**Figure 1** : relation entre la concentration en Cd total dans les sols et l'écart type intra série

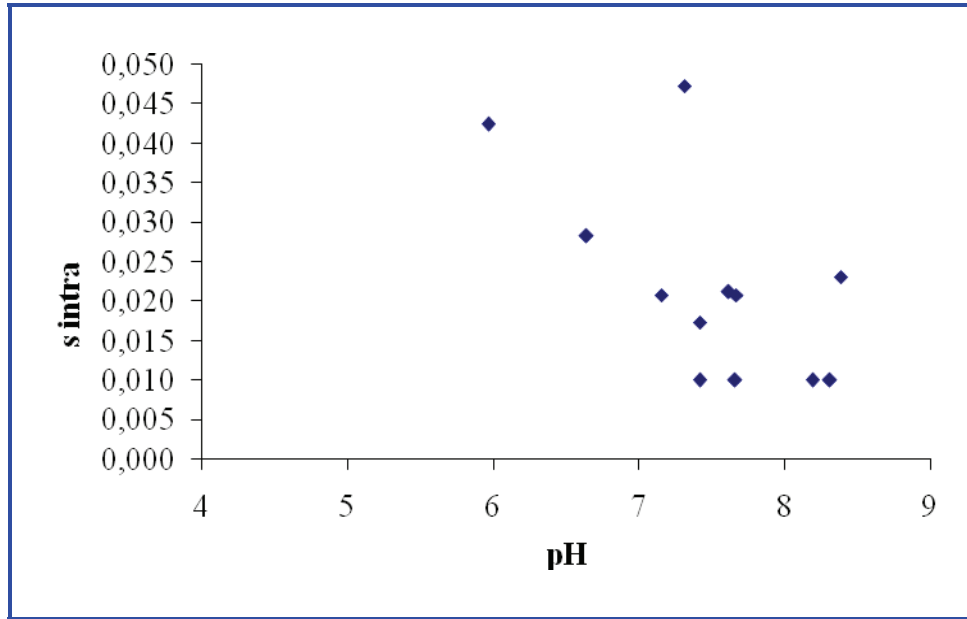


Figure 2 : relation entre le pHeau des sols et l'écart type intra série.

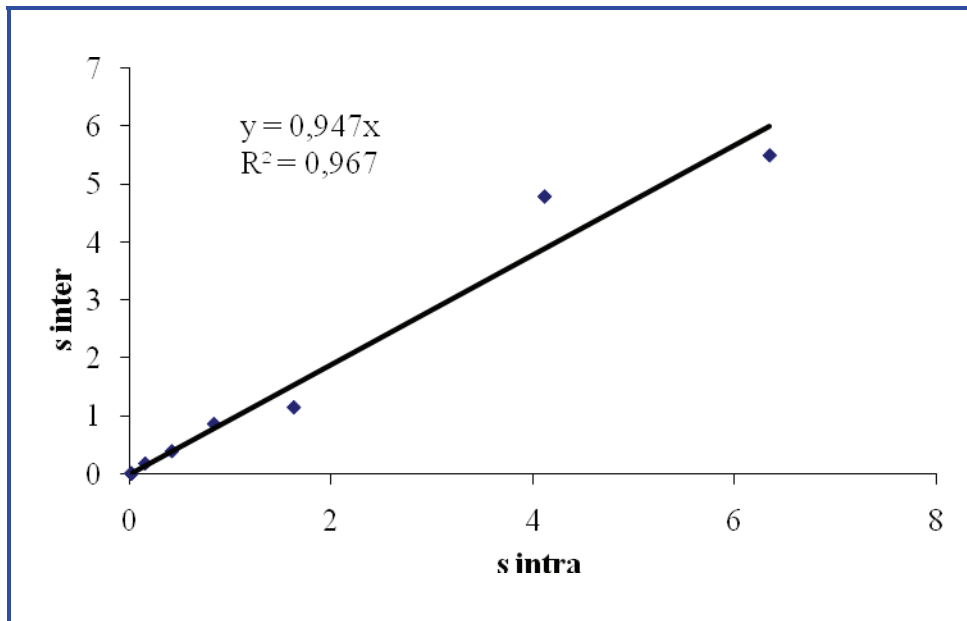


Figure 3 : relation entre  $s_{intra}$  et  $s_{inter}$  de éléments en traces (Cd, Cr, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Tl et Zn) dans les minéralisats HF de l'échantillon de contrôle interne du LAS.

### 3. Conclusion

A partir de l'étude de 20 sols de nature variée, issus d'un circuit d'essais d'aptitude et en exploitant les données de ses cartes de contrôle internes, le LAS a défini une méthode propre d'estimation des incertitudes de mesure d'une partie des déterminations qu'il propose. Afin de couvrir l'ensemble des déterminations du catalogue du LAS, des études similaires ont été

réalisées avec d'autres sols de circuits inter-laboratoires ainsi qu'avec des boues. De fait, les coefficients a' et b' utilisés pour estimer l'incertitude des mesures sont disponibles et fournis sur demande auprès du LAS.

## **Bibliographie**

Bipea, rapports 2005, 2006, 2007

Feinberg M., Laurentie M. (2006) A global approach to method validation and measurement uncertainty. *Accred Qual Assur*, 11: 3-9.

Norme NF X 31-147 : (Qualité des sols) : Sols, sédiments – Mise en solution totale par attaque acide