



Validations de méthodes pour les analyses par émission/absorption atomique

*Pascal Fichet (pascal.fichet@cea.fr), Michèle Coppo, Christèle Colin,
Pascale Perret*

CEA-SACLAY / DPC / SECR / LANIE Point 51 91191 Gif Sur Yvette



→ Définition de la validation: **ISO 17025** [2005]



→ 5.4.5.1. La validation est la confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les exigences particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies.

→ 5.4.5.2. Le laboratoire doit valider les méthodes [...] afin de confirmer qu'elles sont aptes à l'emploi prévu.

→ 5.4.4. Lorsque le recours à des méthodes qui ne sont pas normalisées est nécessaire, ces méthodes doivent faire l'objet d'un accord préalable avec le client..... La méthode élaborée doit avoir été dûment validée avant l'emploi.



Les grands thèmes de la validation de méthode pour les techniques d'émission /absorption atomique:

Spécificité, Sélectivité

Domaine d'étalonnage

Utilisation des normes

Validation inter/intra laboratoire

Validation interne (évaluer le biais: linéarité, justesse).

Evaluer la répétabilité, la reproductibilité, évaluer les ldds, les ldqs

Normes spécifiques à l'AAS et à l'ICP AES

Evaluer les incertitudes de mesures





Spécificité (Norme XP T 90-210) :

3.2.2.8. Propriété d'une méthode d'analyse de convenir exclusivement à la détermination de la grandeur de l'analyte considéré, avec la garantie que le signal mesuré provient seulement de l'analyte.

Pas d'effet de matrice.

Sélectivité:

La sélectivité :

Discerner un analyte donné dans un mélange complexe.



→ Pour l'ICP / AES en particulier: avoir des bases de données de longueur d'onde.

→ Le problème de l'émission atomique et aussi de l'absorption: être sur de ne pas avoir d'interférence.

→ Il n'existe aucune base de données ICP AES (sauf le logiciel MASTER, JY, 2006).

→ On peut utiliser des bases de données sur internet

→ <http://amods.kaeri.re.kr/>

→ Exemple du logiciel **element**:



Validation de méthodes

Feuille de calcul de spectres d'émission database KAERI

Fichier Options

Calcul theorique

Seuil d'intensite

0


H																	He						
<input type="checkbox"/>																	<input type="checkbox"/>						
Li	Be	33 éléments analysés dans														B	C	N	O	F	Ne		
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	l'eau (ISO 11885) + Ar + O + N														<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>																	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>						
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>						
Fr	Ra																						
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																						
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>							
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							



Validation de méthodes



1.9 pm!!!



	Atome / Ion	Intensités	Energie Basse
328.0469	Ni 02	0 3 ?	
328.0517	Mn 02	0 0	43311.30
328.0531	Co 02	0 0	61458.22
328.0536	Mn 01	0 0	27248.00
328.0556	Fe 03	6 160	83161.60
328.0634	V 01	0 0	2424.78
328.0653	V 01	0 0	15770.78
328.0661	Ni 02	0 30	108368.05
328.0679	Fe 02	0 0	79439.467
328.068	Ag 01	55000 0	0.
328.0681	Ni 03	0 0	155071.00
328.0714	V 02	0 8	25191.04
328.074	Mn 02	0 0	73396.26
328.07473	Fe 01	0 4	24338.7626
328.075	Zr 02	0 0	5724.38
328.0761	V 01	0 0	2220.11

10 pm de résolution



Validation de méthodes



3.6 pm!!!

	Atome / Ion	Intensités		Energie Basse
308.2060	Mn 01	23	40	17451.52
308.2064	V 01	0	0	15724.23
308.2093	Cr 01	0	0	24286.54
308.2102	Ni 02	0	0	103025.58
308.2115	V 01	150	741	552.96
308.2122	V 01	0	0	2311.36
308.2131	Mn 01	0	0	25281.04
308.2146	Mn 02	0	0	49427.32
308.21510	Al 01	3200	850	0.
308.2153	Fe 01	0	3 ?	
308.2157	Cr 01	0	40 ?	
308.216	Ni 05	0	0	311470.3
308.218	V 03	0	0	141735.42
308.2186	V 01	0	0	21646.42
308.2191	N 02	0	70	188857.17
308.2206	Cr 02	0	0	53051.35





Seuil = 1

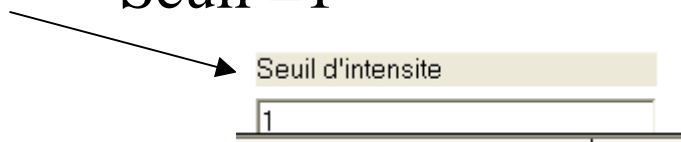


Tableau 1 - Longueurs d'onde re

Élément	Longueur d'onde nm	Limite de détecti mg/l
Ag	328,068	0,02
	338,289	0,02
Al	308,215	0,1
	396,152	0,1
	167,08	0,04

308.20027	V 01	0	120	15264.82
308.2060	Mn 01	23	40	17451.52
308.2115	V 01	150	741	552.96
308.21510	Al 01	3200	850	0.
308.2153	Fe 01	0	3 ?	
308.2157	Cr 01	0	40 ?	
308.2191	N 02	0	70	188857.17
308.2246	Mn 01	0	2	34138.88
308.2292	Mn 02	0	20	39813.68
308.236	V 03	0	50	140933.85

+/- 10pm



Tableau 2 - Interférences spectrales

Al	308,215 396,152 167,08	Mn, V, Fe Mo, Cu Fe
----	------------------------------	---------------------------

Résultat: Mn, V, Fe, **Cr, N**



→ Base de données kaeri:



→ Entre 100 et 1000 nm, **432 934** raies répertoriées sur un total de **629 721 (pour 87 éléments)**.

→ Avant de réaliser son analyse en ICP AES être certain que la raie utilisée n'est pas interférée. Prendre en compte la résolution du spectromètre.

→ Voir 7.13.1 de la norme EPA 200.7: Prendre des solutions concentrées mono élémentaires et vérifier les interférences éventuelles.

→ Avec les systèmes simultanés ou pseudo simultanés, possibilité de faire des dosages avec **plusieurs raies** d'émission.





→ **Comment éliminer des valeurs aberrantes (programme outlier, JY)**





Les grands thèmes de la validation de méthode pour les techniques d'émission atomique:

Spécificité, sélectivité

Domaine d'étalonnage

Utilisation des normes

Validation inter/intra laboratoire

Validation interne (évaluer le biais: linéarité, justesse).

**Evaluer la répétabilité, la reproductibilité, évaluer les Ids
les Idqs**

Normes spécifiques à l'AAS et à l'ICP AES

Evaluer les incertitudes de mesures



→ La Norme XP T 90-210 demande de définir la gamme d'étalonnage d'une technique (risque 1% pour test Fisher). Le même calcul est repris dans la XP T 90-220 (exemple en ICP AES). **ANALYSE ANOVA**

→ Certains calculs nécessitent une homogénéité des variances (**test de Cochran**). Voir XP T 90-220.

→ Pour éliminer les valeurs aberrantes test de **Grubbs**.





Les grands thèmes de la validation de méthode pour les techniques d'émission atomique:

Spécificité

Domaine d'étalonnage

Utilisation des normes

Validation inter/intra laboratoire

Validation interne (évaluer le biais: linéarité, justesse).

**Evaluer la répétabilité, la reproductibilité, évaluer les Ids
les Idqs**

Normes spécifiques à l'AAS et à l'ICP AES

Evaluer les incertitudes de mesures



→ **Norme XP T 90-210 (1999)**. Appliquée à l'analyse de l'eau.

C'est une norme **intralaboratoire**. Elle est basée sur des plans d'expériences.

Type A: pour caractériser la linéarité ainsi que la I_{dd} et I_{dq}

Type B: pour le contrôle des effets de matrice

Type C: estimer la répétabilité et la justesse. Comparaison méthode de référence et méthode alternative.

Type D: estimer la reproductibilité interne

Exemples numériques, Principales fonctions du Tableur Excel à utiliser.





→ **Norme XP T 90-220 (1999):** Protocole d'**estimation** de l'**incertitude de mesure** associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyse physico-chimiques (Exemples de calculs MES, **ICP/AES**)





Les grands thèmes de la validation de méthode pour les techniques d'émission atomique:

Spécificité, sélectivité

Domaine d'étalonnage

Utilisation des normes

Validation inter/intra laboratoire

Validation interne (évaluer le biais: linéarité, justesse).

**Evaluer la répétabilité, la reproductibilité, évaluer les Ids
les Idqs**

Normes spécifiques à l'AAS et à l'ICP AES

Evaluer les incertitudes de mesures



→ Utilisation de l'appareil:



→ ICP Emission Spectrometers: 1995 Analytical Figures of Merit, JM Mermet, E poussel, Applied Spectroscopy, vol 49, Number 10, 1995.

→ Norme 17025: « Le laboratoire doit assurer que les fournitures, réactifs,ne sont utilisés qu'après avoir été contrôlés ou vérifiés comme étant conformes ...»

→ La plupart des formules utilisées dans les calculs supposent une répartition gaussienne.

→ Norme 17025 (2005). Validation inter laboratoire: « La revue de la capacité peut également faire appel aux résultats d'une participation antérieure à des comparaisons entre laboratoire »

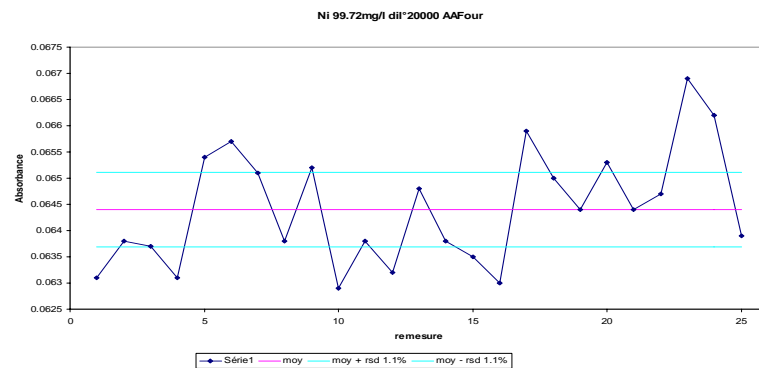
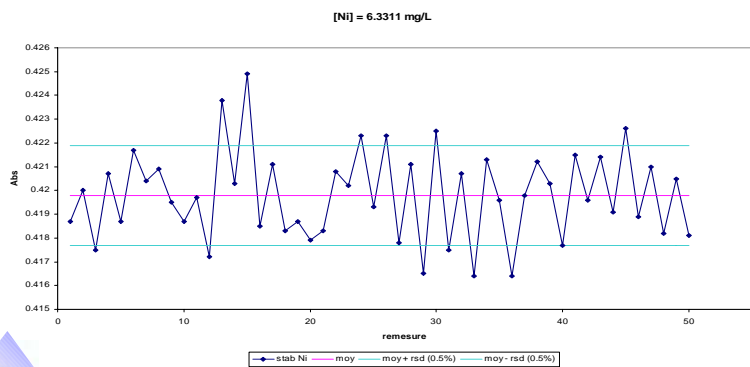
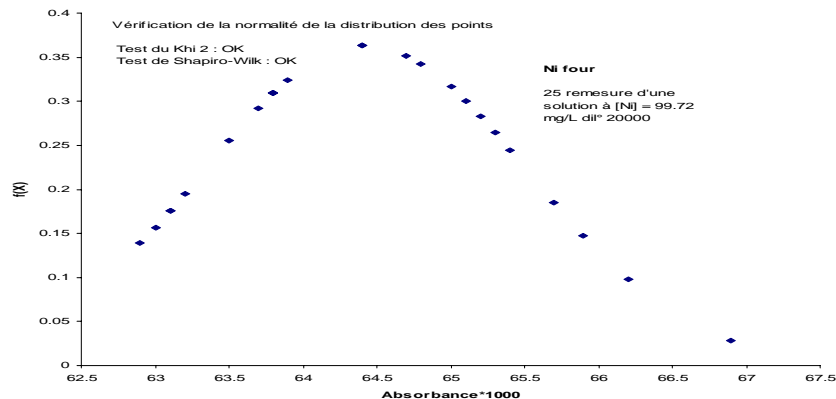
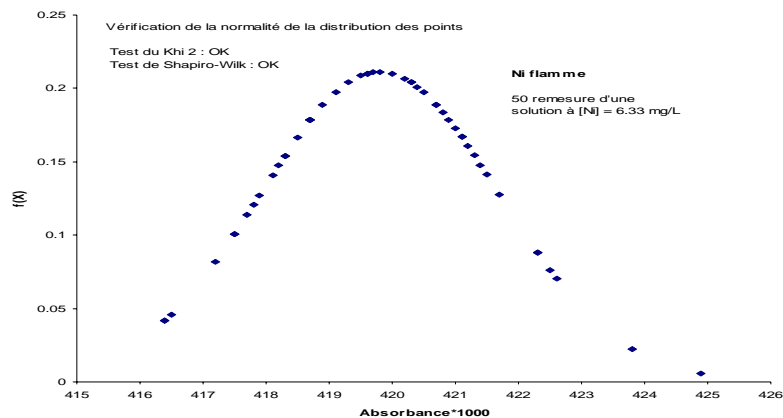


Validation de méthodes

→ Vérifier répartition Gaussienne des résultats d'expériences (AAS). Test du chi2 et de Shapiro et Wilk NFX 06-05 (1995)



Vérification de la normalité des valeurs afin de pouvoir utiliser les tests statistiques, cas du Ni en AA Flamme et Four





Les grands thèmes de la validation de méthode pour les techniques d'émission atomique:

Spécificité

Domaine d'étalonnage

Utilisation des normes

Validation inter/intra laboratoire

Validation interne (évaluer le biais: linéarité, justesse).

Evaluer la répétabilité, la reproductibilité, évaluer les Ids
les Idqs

Normes spécifiques à l'AAS et à l'ICP AES

Evaluer les incertitudes de mesures



Pour évaluer la linéarité (3.2.2.7 norme XP T 90-210)

« Les limites de linéarité sont les limites expérimentales de grandeurs entre lesquelles un modèle d'étalonnage linéaire peut-être appliqué avec un niveau de confiance connu (généralement pris égal à 1%). » **D'où l'utilisation des paramètres de Fisher à 1%.**

Pour évaluer la linéarité le guide Eurachem préconise k=6 niveaux et p=3 répétitions, la norme XP T 90-210 propose k=5 niveaux et p=5 répétitions.

Moindres carrés pondérés ou non (norme 90-210)





Les grands thèmes de la validation de méthode pour les techniques d'émission atomique:

Spécificité

Domaine d'étalonnage

Utilisation des normes

Validation inter/intra laboratoire

Validation interne (évaluer le biais: linéarité, justesse).

Evaluer la répétabilité, la reproductibilité, évaluer les ldds les Idqs

Normes spécifiques à l'AAS et à l'ICP AES

Evaluer les incertitudes de mesures



→ Limite de détection (**XPT 90-210**):

Plus petite quantité d'un analyte à examiner dans un échantillon, pouvant être détectée et considérée comme différente de la valeur du blanc (avec une

probabilité donnée), mais non nécessairement quantifiée. Deux risques:

- le risque α de considérer la substance présente dans l'échantillon alors que sa grandeur est nulle.
- Le risque β de considérer absente une substance alors que sa grandeur n'est pas nulle.

→ Dans la norme ISO 11885 (1996) sur l'ICP AES: « Les limites de détection réelles de travail dépendent de l'échantillon ... »





→ **Limite de quantification (XPT 90-210):**

Plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrite dans la méthode avec une variabilité définie.



→ Dans la norme XP T 90-210 valeurs analytiques de la Idd et de la Idq faciles à calculer (attention aux hypothèses: Cochran + passage par zéro).

→ Répétabilité et reproductibilité (traitement dans la norme 90-210).

Utilisation de cartes de contrôle (norme XPT 90-220):


Faire au moins 20 mesures:

LS (inf et sup) = cible \pm 2 S_R interne (variation normale d'un résultat: 95.45%)

LC (inf et sup) = cible \pm 3 S_R interne (variation normale d'un résultat: 99.73 %)



Validation de méthodes



LDD (3s(concentration la plus faible)/pente)	0.015506051
LDD CETAMA Fiche 1-11	0.006859638
LDD de bande moyenne non pondéré	1.349454348
LDD de bande indépendant non pondéré	0.62278877
LDD de bande moyenne pondéré	0.02713221
LDD de BEC	0.017938296
LDD(3s(b0)/pente) moyenne non pondéré	0.404521103
LDD(3s(b0)/pente) indépendant non pondéré	0.200482528
LDD(3s(b0)/pente) moyenne pondéré	0.008826861
LDD de Boumans	0.015466184
LDQ (10s(concentration la plus faible)/pente)	0.051686838
LDQ(10s(b0)/pente) moyenne non pondéré	1.348403677
LDQ(10s(b0)/pente) indépendant non pondéré	0.668275094
LDQ(10s(b0)/pente) moyenne pondéré	0.029422871
Moyenne des ldds	0.266897599
Moyenne des ldqs	0.52444712





Les grands thèmes de la validation de méthode pour les techniques d'émission atomique:

Spécificité

Domaine d'étalonnage

Utilisation des normes

Validation inter/intra laboratoire

Validation interne (évaluer le biais: linéarité, justesse).

**Evaluer la répétabilité, la reproductibilité, évaluer les Ids
les Idqs**

Normes spécifiques à l'AAS et à l'ICP

AES

Evaluer les incertitudes de mesures



→ Dosage du cadmium par spectrométrie d'absorption atomique
(1995): NF EN ISO 5961
Méthodes flamme et four

→ ISO 11885. (1996) Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (1997)

« En analysant une nouvelle matrice d'échantillon, des essais de comparaison peuvent être effectués à l'aide d'autres techniques analytiques, telles que la spectrométrie d'absorption atomique ».

→ EPA 200.7: Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, Revision 4.4



11885: 33 éléments

En + de 200.7: Bi, S, W, Zr

Tableau avec Idd et principaux interférents

200.7: 32 éléments

En + de 11885: Hg, Tl, Ce

Le Ce n'est pas dosé mais sert d'étalon interne

Tableau avec Idd et principaux interférents.



Validation de méthodes



	Longueur d'onde nm	ldd(mg/l) EPA 200.7	ldd(mg/l) 11885(1996)	interférences EPA 200.7	interférences 11885(1996)
Ag	328.068	0.002	0.02	Ce, Ti, Mn	
	338.289		0.02		Cr

Al	308.215	0.02	0.1	V, Mo, Ce, Mn	Mn, V, Fe
	396.152		0.1		Mo, Cu
	167.08		0.04		Fe

As	193.759	0.008	0.1	V, Al, Co, Fe, Ni	Fe, Al
	197.197		0.1		Fe, Al
	189.042		0.08		Al

B	208.959		0.005		Al, Mo
	249.678	0.003	0.006	aucune	Fe, Cr
	247.773		0.01		Fe



Les grands thèmes de la validation de méthode pour les techniques d'émission atomique:

Spécificité

Domaine d'étalonnage

Utilisation des normes

Validation inter/intra laboratoire

Validation interne (évaluer le biais: linéarité, justesse).

**Évaluer la répétabilité, la reproductibilité, évaluer les Ids
les Idqs**

Normes spécifiques à l'AAS et à l'ICP AES

Évaluer les incertitudes de mesures



→ Les normes sur les incertitudes de mesures:

- Le GUM (document international): Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)
- Eurachem (CITAC): Quantifying Uncertainty in analytical measurement (appliqué à la chimie)
- XPT 90-220

→ Quelques documents complémentaires:

- Modélisation et estimation des erreurs de mesure, Michèle Neuilly, CETAMA
- The use of a Monte Carlo method for evaluating uncertainty and expanded uncertainty, MG COX, BRL Siebert, Metrologia 43 S 178-S188 Metrologia 2006
- Logiciel Epsilon (la clé pour votre accréditation 17025) DELTA MU Conseil



Quelques définitions



Le GUM (NF 13005, 1995): Incertitude de mesure

« Paramètre associé au résultat d'une mesure qui caractérise la dispersion des valeurs et qui peut raisonnablement être attribuée au mesurande. »

ISO 17025 (2005): « 5.4.6.1. Un laboratoire d'étalonnages ou un laboratoire d'essais procédant à ses propres étalonnages doit disposer d'une procédure, qu'il doit appliquer pour estimer l'incertitude de mesure de tous les étalonnages et de tous les types d'étalonnage. »



IMPORTANT

Guide Eurachem/CITAC:

« 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. »



Comment évaluer l'incertitude de mesure?

méthodes **inter laboratoire**.



méthodes **intra laboratoires**

La norme 17025 précise que: le laboratoire doit utiliser des méthodes appropriées, soit publiées comme norme internationale, régionales ou nationales, soit développées par le laboratoire **si elles ont été validées par le laboratoire**. »

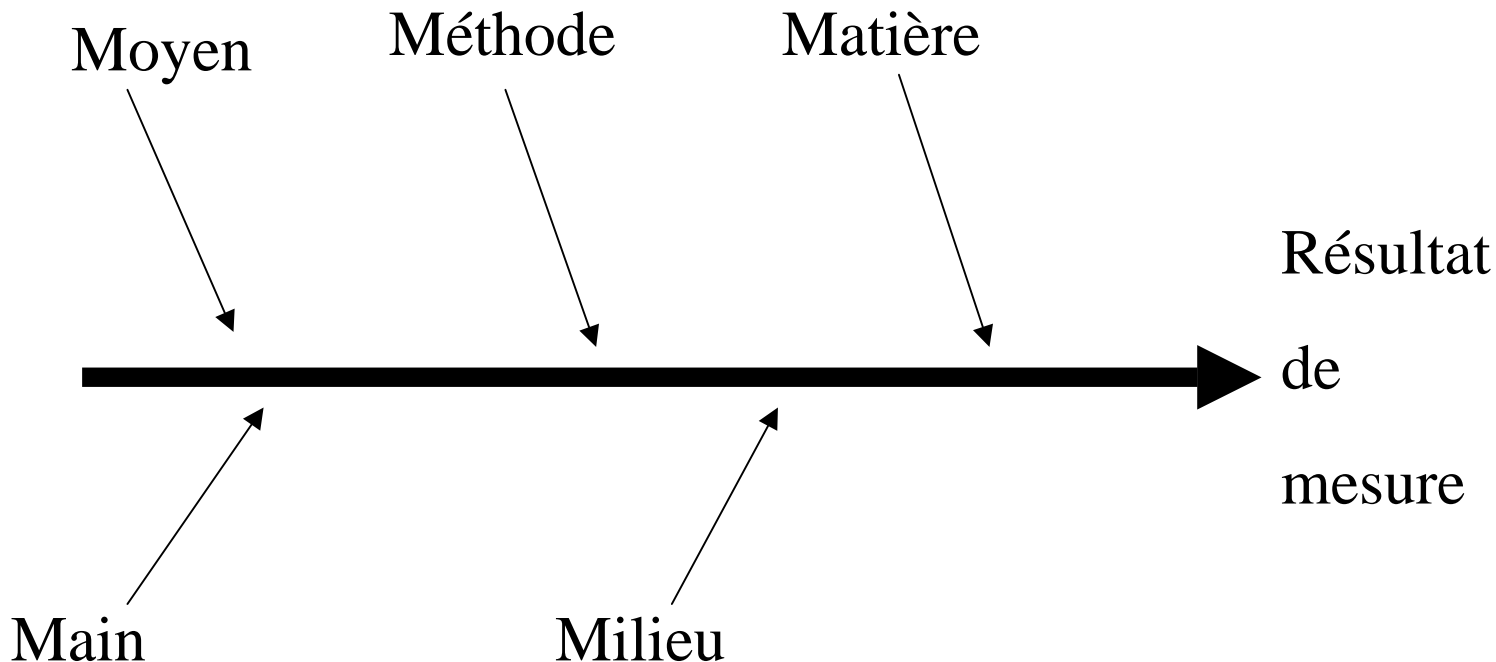
Norme XP T 90-220: L'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse commence par la description du processus d'analyse avec:

-La définition du mesurande et la description de la méthode d'analyse

- l'analyse du processus de mesure



Méthode des 5M:



D'oeuvre

Toutes les sources d'incertitudes identifiées au cours de l'évaluation de l'incertitude n'apporteront pas une contribution **significative** à l'incertitude composée.





Exemple:

Une contribution égale à $1/5$ de la contribution la plus importante contribuera au maximum à 2% de l'incertitude composée.

Une contribution égale à $1/10$ de la contribution la plus importante contribuera au maximum à 0.5% de l'incertitude composée.

Une bonne estimation de l'incertitude peut être obtenue en concentrant l'effort sur les **contributions majeures**.
(Guide Eurachem/CITAC).





Avant-propos XP T 90-220: « Différentes approches pratiques pertinentes d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse peuvent être mises en œuvre par un laboratoire d'analyse. Dans certains cas, la nature de la **méthode exclut un calcul rigoureux**, métrologiquement et statistiquement valable, de l'incertitude de mesure. Dans de tels cas, le laboratoire doit au moins tenter d'identifier toutes les composantes de l'incertitude et faire une estimation raisonnable, tout en assurant que la manière d'en rendre compte ne donne pas une expression erronée de l'incertitude »



Dans EA 4/16 (2004):

Chap 6.7 **Utilisation de données d'études antérieures**

« Pour les méthodes mises en pratique au sein de leur domaine d'application, lorsque l'étape de conciliation montre que toutes les sources identifiées ont été prises en compte dans l'étude de validation ou lorsque les contributions de toute source restante ont été démontrées comme négligeables, **l'écart-type de reproductibilité s_R** peut être utilisé en tant **qu'incertitude-type composée.** »

Méthode détaillée dans guide Eurachem/CITAC 7.6.1.



Il existe des méthodes **inter laboratoire**:

Avantages:

de nombreuses manipulations sont disponibles.

Plusieurs laboratoires participent

En général meilleure connaissance de la valeur vraie admise.

Guide méthodologique pour l'estimation des incertitudes en analyse chimique, Cédric RIVIER, Béatrice LALERE, LNE, Janvier 2003



Il existe des méthodes **intra laboratoire**:

Utilisée au laboratoire

On refait les courbes d'étalonnage systématiquement.

On a essayé de faire une représentation de l'incertitude type GUM:

Technique à mettre en oeuvre

Représentation du processus mathématique de la mesure, isoler les paramètres d'importance, évaluation des incertitudes types, utilisation de la loi de propagation des incertitudes, incertitude composée, incertitude élargie.



Quelques notations typiques:

x résultat

u incertitude type

u_c incertitude composée

U incertitude élargie

Résultat final: $x \pm U$ (arrondir les valeurs)

Composantes Type A: celles qui sont évaluées à l'aide de méthodes statistiques.

Composantes Type B: celles qui sont évaluées par d'autres moyens.



→ Exemple de calcul d'incertitude dans la norme XP T 90-220:

B.3. Estimation des incertitudes pour le dosage du cuivre par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP).

Forme de l'incertitude composée:

$$u_T(C) = \sqrt{u_{\text{échantillon}}(C)^2 + u_{\text{étalonnage,A}}(C)^2 + u_{\text{étalonnage,B}}(C)^2}$$

Échantillon: incertitude liée à l'homogénéité

Grandeurs (étalonnage): incertitude liée à l'étalonnage



→ Notre choix au laboratoire:



→ Développer des logiciels avec EXCEL pour pouvoir rendre des résultats d'incertitudes « **facilement** ».

→ EXCEL: La plupart des utilisateurs utilisent le pack office.

→ Mais ne pas utiliser les calculs dans les feuilles EXCEL.

→ Il existe des logiciels sur le marché mais pas toujours adaptés à une routine (exemple: epsilon incertitudes)

→ Travail du GT6 (CEA, CETAMA) appelé REPLIPLUS

→ Exemple publié dans XP T 90-220: ICP/AES pour Cu

Courbe d'étalonnage: 5 niveaux, 5 essais

= 25 manipulations

Pour déterminer $u(\text{échantillon})$: 20 manipulations /
échantillon, test de Cochran sur les répétitions.

Avec « notre » calcul EXCEL

Entrer la courbe d'étalonnage = 25 manipulations

L'incertitude dépend du nombre d'essais sur
l'échantillon inconnu. Nombre quelconque d'essais.



→ Méthode XP T 90-220



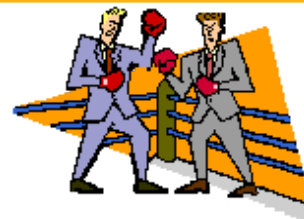
Niveau (mg/l)	Incertitude composée (k=1) (mg/l)	Effet étalonnage A	Effet étalonnage B	Effet échantillon
0.03	0.0015 (4.9%)	27.6%	1.7%	70.8%
0.08	0.0027 (3.4%)	47.2%	3.4%	49.4%

→ Calcul EXCEL

Niveau (mg/l)	Incertitude composée (k=1) (mg/l) 20 essais	Effet étalonnage A	Effet étalonnage B	Effet échantillon
<u>Ldd</u> = 0.0012	0.00058 (45%)	100 %		
0.03	0.0013 (4.3%)	13%	1%	86%
0.08	0.0019 (2.4%)	7%	1%	92%



→ VBA ou Feuille EXCEL



→ Feuille EXCEL:

avantages: méthode assez bien connue. A utiliser pour des calculs simples

inconvénients: assez vite limitée, risque d'effacement des formules, réutilisation difficile.

→ Macro VBA:

avantages : méthode facilement réutilisable. Pas de risque d'erreur avec des copier/coller. Gestion des erreurs possible.

inconvénients : plus difficile à programmer.

EXEMPLE: Calcul d'une moyenne

Bases du programme (1): expression du mesurande

$$C = \bar{m} \times f_{\text{préparation solution à doser}} \times f_{\text{fidélité}} \times f_{\text{préparation étalon}}$$

Dans cette formule les variables f sont prises égales à 1 mais pas leurs incertitudes.

$$u(\bar{m}) = \frac{s_{y/x}}{b_1} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{N} + \frac{(x_u - x_m)^2}{\sum n_i (x_i - x_m)^2}}$$

où :

$s_{y/x}$ est la variance résiduelle issue du calcul des moindres carrés.

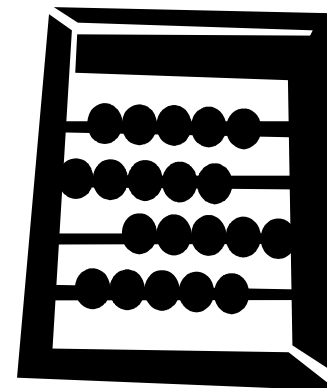
N : nombre de couples utilisés pour l'étalonnage.

x_u : concentration calculée pour l'échantillon

x_m : moyenne des concentrations

n_i : nombre de replicate pour chaque concentration étalon i

x_i : concentration d'un étalon i



Détails de la démonstration dans le Guide
Eurachem/CITAC.

Bases du programme (2):

Si on considère une seule dilution :

$$C_{\text{fille}} = C_{\text{inconnu}} * \frac{V1}{V1T}$$



Avec V1 : volume de la solution inconnue prélevé

V1T : volume total de la solution intermédiaire

La tolérance sur la détermination d'un volume est de 2% (par défaut et réglable) dans la feuille de départ du logiciel (en considérant une loi uniforme).

$$\frac{u^2(f_{\text{préparation solution à doser}})}{f_{\text{préparation solution à dose}}^2} = \frac{u^2(V1)}{V1^2} + \frac{u^2(V1T)}{V1T^2} = 2 * \frac{0.02}{\sqrt{3}}$$

L'incertitude type sur la fidélité $\frac{u^2(f_{\text{fidélité}})}{f_{\text{fidélité}}^2}$

Fidélité: pour tenir compte de la non homogénéité de l'échantillon.

est basée sur un écart type sur un petit nombre d'essai (typiquement 3 essais). Dans le calcul on entre un pourcentage.
L'incertitude type sur la préparation d'étalon

$$\frac{u^2(f_{\text{préparation étalon}})}{f_{\text{préparation étalon}}^2}$$

considère simplement l'incertitude sur la solution mère. Si un fabricant donne une tolérance sur la solution mère de 0.5%, on considère la répartition uniforme :

$$\frac{u^2(f_{\text{préparation étalon}})}{f_{\text{préparation étalon}}^2} = \frac{0.005}{\sqrt{3}}$$



Bases du programme (3):

Estimation de l'incertitude composée

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(\bar{m})}{\bar{m}^2} + \frac{u^2(f_{\text{préparation solution à doser}})}{f_{\text{préparation solution à doser}}^2} + \frac{u^2(f_{\text{fidélité}})}{f_{\text{fidélité}}^2} + \frac{u^2(f_{\text{préparation étalon}})}{f_{\text{préparation étalon}}^2}$$

Estimation de l'incertitude élargie:

On choisit $k=2$.

Ce niveau de confiance **doit toujours être précisé** (c'est approximativement 95% si la distribution est normale: 1.96). Attention $k=2$ nécessite minimum 6 replicates (Eurachem/CITAC).

Ce facteur est **1.65** si la distribution est rectangulaire (EA 4/16).



Automatisation des calculs d'incertitude pour le laboratoire.



But: satisfaire à l'exigence de la norme 17025, et pouvoir rendre une incertitude de mesure. Le calcul fonctionne sous EXCEL et a été programmé en **VBA** pour limiter les **erreurs de saisies**.



Le calcul nécessite une courbe d'étalonnage.
Au laboratoire, utilisation pour ICP/MS, AAS, COT mètre

Pour le résultat d'analyse:

calcul des moindres carrés linéaires pondéré ou non, quadratique

Pour la linéarité: calcul ANOVA

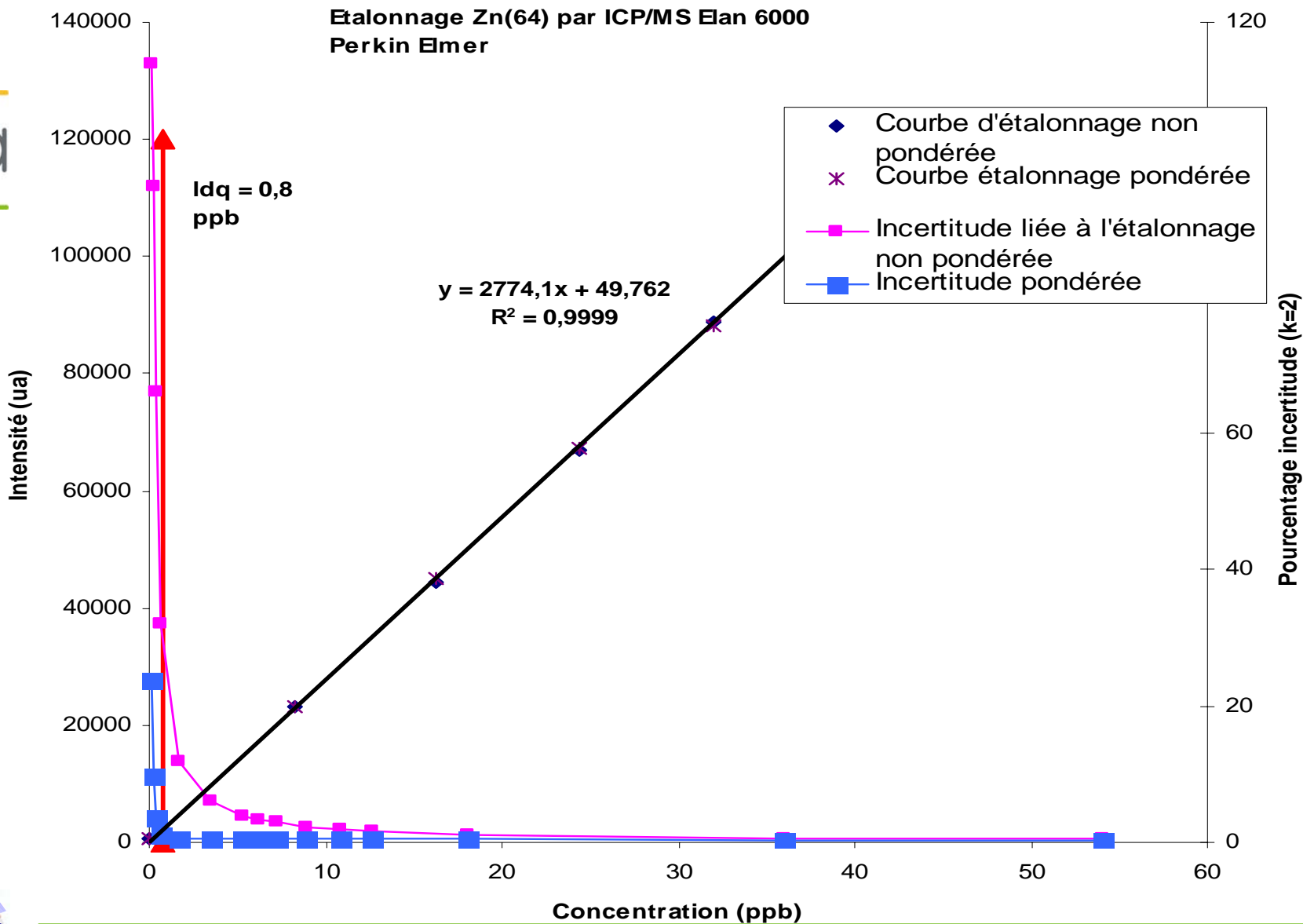
Différents calculs de ldd, de ldq

Représentation graphique des hyperboles de confiance

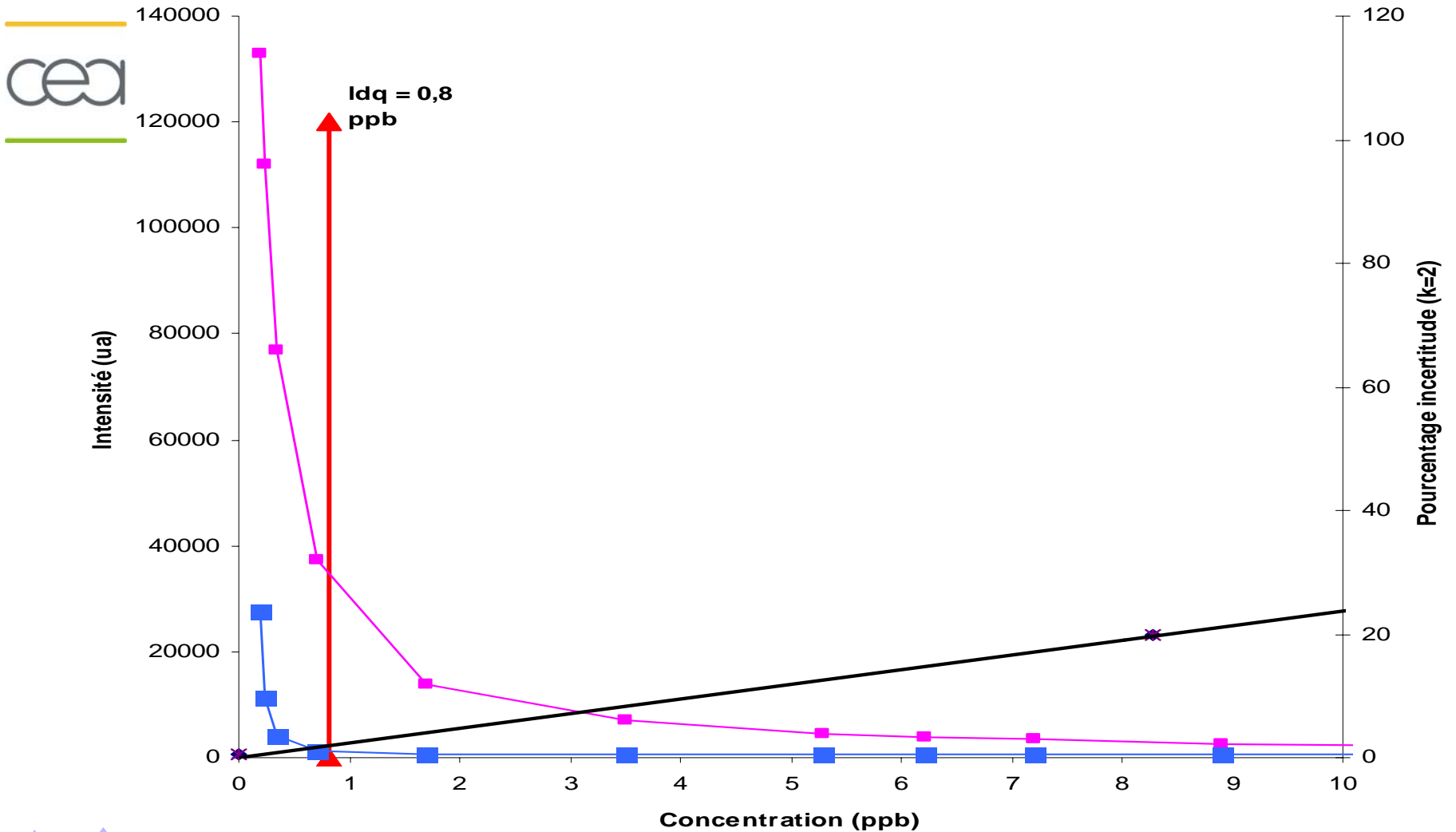
Pour vérifier les calculs: Norme XP T 90-210, XP T 90-220,
exemple de Michèle Neuilly (CETAMA) Modélisation et
estimation des erreurs de mesure p 546, Calcul en AAS
(Exemple A5, Guide Eurachem CITAC).



Validation de méthodes



Validation de méthodes





Calcul d'incertitude

Issu du GUM: 3.4.8: « Bien que ce guide fournisse un cadre pour l'estimation de l'incertitude, il ne peut remplacer **ni la réflexion critique ni l'honnêteté intellectuelle ni la compétence professionnelle.**»

