

ESTIMATION DES INCERTITUDES DE MESURE DANS LES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE : SITUATION ACTUELLE ET IMPACT DES EXIGENCES EUROPEENNES

Action IA03 Amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et analyses chimiques

Décembre 2011

Programme scientifique et technique
Année 2011

Document final

En partenariat avec



Avec l'approbation et le soutien de



et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2011.

Auteur (s) :

Jean Philippe GHESTEM
BRGM- Service Métrologie Monitoring Analyse
jp.ghestem@brgm.fr

Vérification du document :

Laurence AMALRIC
BRGM- Service Métrologie Monitoring Analyse
l.amalric@brgm.fr

Marie-Pierre STRUB et Arnaud PAPIN
INERIS
marie-pierre.strub@ineris.fr et arnaud.papin@ineris.fr

Christelle MARGOUM
IRSTEA
c.margoum@irstea.fr

Christophe BRACH PAPA
IFREMER
Christophe.Brach.Papa@ifremer.fr

Nathalie GUIGUES
LNE
n.guigues@lne.fr

Les correspondants

Onema : Christian JOURDAN, c.jourdan@onema.fr

Etablissement : Jean-Philippe GHESTEM, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document :

GHESTEM JP (2011) - Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes. Rapport BRGM/RP-60611-FR, 45 pages- Décembre 2011 - Rapport AQUAREF 2011

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>National</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

ESTIMATION DES INCERTITUDES DE MESURE DANS LES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE : SITUATION ACTUELLE ET IMPACT DES EXIGENCES EUROPEENNES
JP GHESTEM, BRGM

RESUME

La directive européenne 2009/90/CE dite directive « QAQC » fixe, dans le cadre des programmes de surveillance de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux. Ces spécifications concernent notamment l'exigence de respecter une incertitude de mesure maximum de 50% au niveau de la norme de qualité considérée.

Le nouvel arrêté français fixant les modalités d'agrément des laboratoires reprend les exigences de cette directive et introduit l'exigence nouvelle concernant l'incertitude de mesure.

Peu de données sont actuellement disponibles sur la fiabilité des estimations d'incertitude des laboratoires. Ce rapport rédigé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2011 a pour objectif de faire la synthèse de ces données, de mesurer l'impact de la nouvelle exigence européenne et de faire des propositions pour une harmonisation des pratiques des laboratoires et des gestionnaires.

Le bilan rapide de la normalisation montre que les méthodes de calcul d'incertitude sont diverses. De ce fait, les pratiques et les estimations sont également variées. La parution début 2012 d'une nouvelle norme internationale (ISO 11352) très pragmatique pourrait contribuer à améliorer cette situation.

L'étude des données disponibles montrent que :

- Des efforts sont à faire entre gestionnaires et laboratoires concernant l'harmonisation de l'expression des incertitudes, les informations complémentaires indispensables (facteur d'élargissement).
- Les estimations d'incertitude sont parfois très variables d'un laboratoire à l'autre.
- L'exigence d'une incertitude maximale de 50% au niveau de la NQE est globalement souvent respectée pour autant que l'autre exigence concernant la LQ (LQ inférieure au tiers de la NQE) soit elle aussi respectée. En d'autres termes, l'exigence nouvelle de l'arrêté agrément concernant l'incertitude ne semble pas ajouter une contrainte forte aux laboratoires par rapport à l'exigence sur la limite de quantification. Les contraintes sont plus d'ordre pratique pour les laboratoires.

A l'issue de ce rapport des propositions sont faites qui visent essentiellement à améliorer les échanges d'information sur l'incertitude entre gestionnaires et laboratoires et également à faciliter la diffusion d'informations entre laboratoires sur les estimations d'incertitude. Ces échanges devraient participer à faire converger les pratiques et estimations. Ils pourraient passer par les organisateurs d'essais d'aptitude ou par AQUAREF exploitant les données issues du site d'agrément des laboratoires ou les futures données bancarisées.

Mots clés (thématique et géographique) :

incertitude ; directive cadre sur l'eau ; NQE, substances prioritaires ; agrément,

**UNCERTAINTY ESTIMATION IN WATER FRAMEWORK DIRECTIVE MONITORING PROGRAMS :
CURRENT STATUS AND IMPACT OF NEW EUROPEAN REQUIREMENTS
JP GHESTEM, BRGM**

ABSTRACTS

The European Directive 2009/90/EC called "QAQC Directive" established for WFD monitoring programs technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status. These specifications include the requirement to comply with a measurement uncertainty up to 50% at the Environmental Quality Standard.

The new French regulation laying down the procedures for laboratory agreement includes the requirements of this Directive and introduced the new requirement for uncertainty measurement.

Few data are currently available on the reliability of estimates of uncertainty in the laboratory. This report prepared as part of the work program AQUAREF 2011 aims to synthesize these data to evaluate the impact of the new European requirement and make proposals for the harmonization of laboratory and river basin manager practices.

A rapid study of the standardization shows that the uncertainty calculation methods are different. As a consequence, practices and estimates are also variable. The publication in early 2012 of a new international standard (ISO 11352) could help to improve this situation.

The study of the available data shows that:

- Efforts are to be made between river basin managers and laboratories on the harmonization of the expression of uncertainty and on the additional information required (coverage factor).
- Estimates of uncertainty can be very variable from one laboratory to another.
- The requirement for a maximum uncertainty of 50% at the EQS is globally respected when the other requirement for the LQ (LQ less than one third of the EQS) is also observed. In other words, the new requirement concerning uncertainty does not seem to add a strong constraint to the laboratories in comparison with the requirement on the limit of quantification. The constraints are more practical constraints for laboratories.

At the end of this report proposals are made which focus on improving the exchange of information on the uncertainty between river basin managers and laboratories and also to facilitate the dissemination of information between laboratories on estimates of uncertainty. These exchanges are expected to harmonize practices and uncertainty estimation. They could be facilitated by the organizers of proficiency tests or by AQUAREF which could be in charge of the exploitation of uncertainty data in agreement website or of uncertainty in WFD database.

Key words (thematic and geographical area) :

Uncertainty; Water Framework Directive; EQS; priority substances; agreement

Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes.

Rapport final

BRGM/RP-60611-FR
Décembre 2011

Étude réalisée dans le cadre des projets de Service public du BRGM 2011

JP GHESTEM

Vérificateur :

Nom : AMALRIC L

Date : 12/01/2012

Signature :

Approbateur :

Nom : HERVOUET G

Date : 30/01/12

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique, l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.

Mots clés : incertitude ; directive cadre sur l'eau ; NQE, substances prioritaires ; agrément.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

GHESTEM JP (2011) - Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes. Rapport BRGM/RP-60611-FR, 49 pages, 5 tableaux, 1 annexe.

© BRGM, 2011, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

La directive européenne 2009/90/CE dite directive « QAQC » fixe, dans le cadre des programmes de surveillance de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux. Ces spécifications concernent notamment l'exigence de respecter une incertitude de mesure maximum de 50% au niveau de la norme de qualité considérée.

L'arrêté français du 27/11/11 fixant les modalités d'agrément des laboratoires des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement reprend les exigences de cette directive et introduit l'exigence nouvelle sur l'incertitude de mesure.

Peu de données sont actuellement disponibles sur la fiabilité des estimations d'incertitude des laboratoires. Ce rapport rédigé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2011 a pour objectif de faire la synthèse des données disponibles, de mesurer les conséquences de la nouvelle exigence européenne et de faire des propositions pour une harmonisation des pratiques des laboratoires et des gestionnaires au niveau national.

La synthèse des documents normatifs montre que les méthodes d'évaluation des incertitudes sont diverses. De ce fait, les pratiques et les estimations sont également variées. La parution début 2012 d'une nouvelle norme internationale (ISO FDIS 11352) devrait permettre l'harmonisation des pratiques.

L'étude des données disponibles montre que :

- Les estimations d'incertitude sont parfois très variables d'un laboratoire à l'autre.
- L'exigence d'une incertitude maximale de 50% au niveau de la norme de qualité environnementale (NQE) est globalement respectée par les laboratoires pour autant que l'autre exigence concernant la limite de quantification (LQ inférieure au tiers de la NQE) soit elle aussi respectée. En d'autres termes, l'exigence nouvelle de l'arrêté agrément concernant l'incertitude ne semble pas ajouter une contrainte forte aux laboratoires par rapport à l'exigence sur la limite de quantification. Les contraintes sont plus d'ordre pratique pour les laboratoires (ajout dans les scénarios d'échange de donnée par exemple).
- Des efforts sont à faire entre gestionnaires et laboratoires concernant l'harmonisation de l'expression des incertitudes et des informations complémentaires indispensables à leur utilisation (facteur d'élargissement).

A l'issue de ce rapport, des propositions sont faites qui visent essentiellement à améliorer les échanges d'informations sur les incertitudes entre gestionnaires et laboratoires et également à faciliter la diffusion d'informations entre laboratoires sur les estimations d'incertitude. Ces échanges devraient contribuer à faire converger les pratiques et les estimations. Ils pourraient passer par les organisateurs d'essais

Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes.

d'intercomparaison, ou par AQUAREF, exploitant les données issues du site d'agrément des laboratoires ou les futures données bancarisées.

Sommaire

1. Introduction	7
2. Généralités sur les incertitudes	9
2.1. INTRODUCTION.....	9
2.2. METHODES D'ESTIMATION DES INCERTITUDES.....	11
2.2.1. Définition du mesurande	11
2.2.2. Identification des sources d'incertitude	11
2.2.3. Calcul des incertitudes types associées aux sources d'incertitude	12
2.2.4. Calcul de l'incertitude type composée	12
2.2.5. Calcul de l'incertitude élargie et expression de l'incertitude	13
2.2.6. Autres informations indispensables	13
2.3. NORMALISATION ET TEXTES DE REFERENCE	14
2.3.1. NF ENV 13005 (X07-020) ou GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement) [4]	14
2.3.2. Norme XP T90-220 : Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyse physico-chimiques [6]	15
2.3.3. Projet de norme ISO FDIS 11352 - Water quality — Determination of measurement uncertainty based on validation data [7]	16
2.3.4. Guide Eurachem CITAC : Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques [5]	16
2.4. INCERTITUDE ET ACCREDITATION.....	16
2.5. CONCLUSION	17
3. Exigences réglementaires nouvelles concernant les incertitudes	19
4. Données d'incertitude.....	21
4.1. BILAN AQUAREF.....	21
4.2. EXPLOITATION DES DONNEES DISPONIBLES DANS LES AGENCES DE L'EAU.....	23
4.3. EXPLOITATION DE DONNEES D'ESSAIS D'APTITUDE	28
4.4. EXPLOITATION DE DONNEES BANCARISEES DANS LA BASE ADES.....	35

5. Conclusion et propositions	37
6. Bibliographie	41

Liste des tableaux

Tableau 1 : Données d'incertitude de laboratoires AQUAREF pour une liste de substances prioritaires.....	22
Tableau 2a : Données (limite de quantification et incertitude) fournies par 6 laboratoires répondant aux appels d'offre des agences de l'eau pour une liste de substances prioritaires (en gris les incertitudes des substances pour lesquelles les limites de quantification sont compatibles avec les exigences de la directive QAQC).....	24
Tableau 3 : données d'incertitude de laboratoires (k=2) issues d'essais d'interlaboratoires de l'association AGLAE : niveau de l'essai , médiane, quartile 80%, minimum et maximum des incertitudes déclarées les laboratoires ayant participé à l'essai (cf texte)- en grisé, les substances pour lesquelles les niveaux sont inférieurs ou très proches de la NQE ; Incertitude profession : incertitude issue de l'exploitation sur environ 10 ans des coefficients de reproductibilité interlaboratoire (élargi facteur 2).	29
Tableau 4a : données d'incertitude « profession » des associations AGLAE et BIPEA pour une liste de substances prioritaires – (2) un seul essai pour le moment avec peu de laboratoires	31
Tableau 5 : Pourcentage de données de la base ADES (RCS) comportant une incertitude associée par bassin et par année.(AG : Adour Garonne, AP : Artois Picardie ; LB : Loire Bretagne, RM : Rhin Meuse ; RMC : Rhone Méditerranée Corse ; SN : Seine Normandie ; DOM : Département d'Outre Mer).	35

Liste des annexes

Annexe 1 Utilisation de l'incertitude dans le cadre des essais d'aptitude	43
---	----

1. Introduction

La directive européenne 2009/90/CE [1] dite directive « QAQC » fixe, dans le cadre des programmes de surveillance de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau [2] des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux.

Ces spécifications concernent par exemple l'exigence d'accréditation des méthodes, d'utilisation de matériaux de référence, de participation à des essais interlaboratoires, d'utilisation de méthodes d'analyse permettant de garantir certains niveaux de performance en termes de limite de quantification et d'incertitude de mesure.

En France, la transposition de la directive « QAQC » se fait à travers l'agrément des laboratoires par le Ministère en charge de l'Environnement. Les nouvelles exigences sont traduites dans le texte définissant les conditions d'agrément. Ce texte est paru en date du 27 Octobre 2011 [3].

Alors que des exigences en termes de limite de quantification existaient déjà dans la précédente version de l'agrément, l'exigence concernant le niveau des incertitudes est nouvelle.

Comme toute nouvelle exigence, son application devra être vérifiée dans le cadre de l'agrément. Elle sera également très certainement utilisée dans le cadre des marchés des agences de l'eau pour sélectionner les laboratoires réalisant les analyses dans le cadre des programmes de surveillance.

Bien que l'exigence d'avoir estimé leurs incertitudes de mesure existe pour les laboratoires accrédités depuis 2005, ces estimations (valeurs obtenues) sont encore très peu connues au sein de la profession et par les donneurs d'ordre. Elles sont peu souvent restituées de façon automatique aux clients. La fiabilité de ces estimations, leur harmonisation au niveau national sont donc très mal connues.

Ce rapport a pour objectif de faire un état des lieux, à partir des données disponibles, des estimations d'incertitude par les laboratoires (dont les laboratoires des partenaires d'AQUAREF) et de les confronter aux exigences de la Directive QAQC. L'objectif est également de participer à une harmonisation des pratiques et des calculs d'incertitudes. Enfin ce rapport devrait contribuer à améliorer la gestion de ces incertitudes dans le cadre de l'agrément des laboratoires ainsi que dans le cadre des marchés des agences de l'eau pour les programmes de surveillance.

Les incertitudes analytiques ne sont bien sûr qu'une partie de l'estimation de l'incertitude globale sur la mesure environnementale qui doit prendre en compte les incertitudes liées à l'échantillonnage (opérations à la station de mesure mais aussi prise en compte des variabilités spatiales ou temporelles en fonction des contextes et des objectifs). La seule information qui intéresse le gestionnaire est l'incertitude sur la

donnée globale. Cependant ces différentes incertitudes se cumulent et il apparaît indispensable pour estimer les incertitudes complexes liées à l'échantillonnage de fiabiliser les estimations d'incertitude au niveau du laboratoire.

Ce rapport est rédigé par le BRGM avec la collaboration du CEMAGREF, du LNE, de l'INERIS et de l'IFREMER dans le cadre du programme d'action d'AQUAREF pour l'année 2011. Il est rédigé également dans le cadre des conventions de partenariat des différents organismes avec l'ONEMA pour l'année 2011.

Nous tenons à remercier les agences de l'eau pour la mise à disposition de données relatives aux incertitudes dans le cadre des marchés de surveillance.

Nous tenons également à remercier l'association AGLAE pour la fourniture de données relatives aux incertitudes de mesure issues des essais d'aptitude qu'elle organise. Nous remercions les associations AGLAE et BIPEA pour la fourniture des données de dispersion des résultats de leurs essais pour un certain nombre de substances prioritaires.

2. Généralités sur les incertitudes

Le LNE a publié dans le cadre d'AQUAREF en 2011 un document sur les concepts d'incertitude auxquels on pourra se reporter [12]. Le chapitre suivant ne reprend que quelques éléments essentiels et résumés du concept d'incertitude.

2.1. INTRODUCTION

La définition officielle de l'incertitude est la suivante [11] : Paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande (objet soumis à la mesure), à partir des informations utilisées.

L'incertitude de mesure est un paramètre associé au résultat d'une mesure et qui caractérise la dispersion qui peut être raisonnablement attribuée au mesurande. On peut également traduire l'incertitude comme étant un paramètre, associé à un résultat de mesure, qui caractérise l'ensemble des valeurs au sein duquel doit se trouver la valeur vraie avec une probabilité déterminée.

Tout processus de mesure est soumis à des facteurs d'influence que l'on appelle sources d'incertitudes. Ces facteurs d'influence sont plus ou moins bien maîtrisés ou maîtrisables par l'opérateur. Ainsi, le résultat de mesure n'est pas une valeur unique. Des variations entre des mesures répétées se produisent parce que les grandeurs d'influence qui peuvent affecter le résultat de mesure ne sont pas maintenues parfaitement constantes. Il en découle un doute sur le résultat final. L'estimation de l'incertitude a pour objectif de caractériser ce doute.

Il est important de rappeler que la connaissance de l'incertitude sur le résultat n'implique pas un doute supplémentaire concernant le résultat. Au contraire, elle implique une confiance accrue dans la valeur de ce résultat.

De façon schématique, on peut décomposer un résultat d'analyse en trois composantes :

- Le résultat obtenu par la méthode d'analyse (la valeur vraie de la concentration recherchée est le plus souvent inconnue ou très difficilement accessible),
- une composante liée à des erreurs systématiques qui se reproduisent à l'identique à chaque nouvelle analyse,
- une composante liée à des erreurs aléatoires qui fluctuent de manière imprévisible à chaque nouvelle analyse.

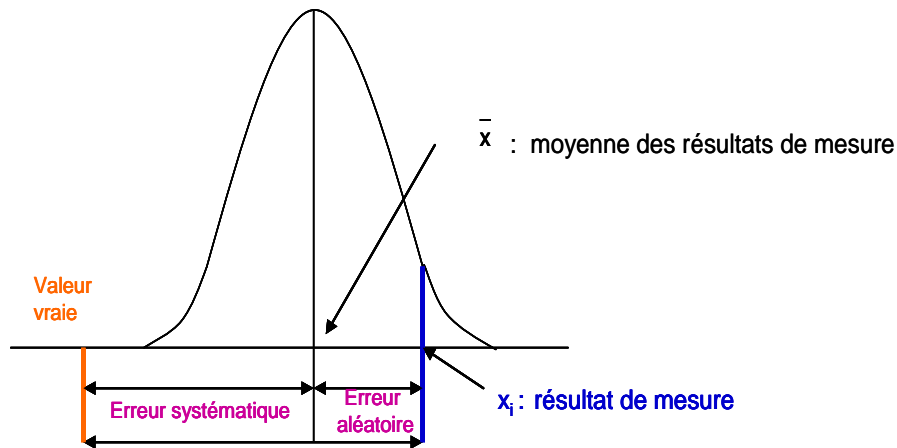


Figure 1 : représentation schématique des concepts d'erreur aléatoire et d'erreur systématique

Les résultats se répartissent de façon plus ou moins dispersée (fidélité) autour d'une valeur moyenne qui est elle-même plus ou moins éloignée de la valeur vraie (justesse) ; cela est illustré figure 1. La figure 2, prenant comme modèle une cible centrée sur la valeur vraie, illustre aussi ces concepts sous une autre forme.



Ni juste ni fidèle Fidèle mais pas juste Juste mais pas fidèle Fidèle et juste

Figure 2 : représentation schématique des concepts de justesse et de fidélité sur un modèle de cible

Une estimation correcte de l'incertitude doit prendre en compte les sources d'erreurs aléatoires et systématiques.

Le paramètre incertitude associé à un résultat peut être exprimé sous la forme d'un intervalle, d'un écart-type (exprimé en valeur absolue) ou bien un coefficient de variation (en %). Quand l'incertitude de mesure est exprimée par un écart-type, ce paramètre est appelé incertitude type noté u .

2.2. METHODES D'ESTIMATION DES INCERTITUDES

Le guide GUM ([4] et le guide Eurachem CITAC ([5]) sont des documents de référence pour l'évaluation des incertitudes de mesure ; ils proposent une méthodologie d'estimation de l'incertitude en 5 étapes. Les principes de ces différentes étapes sont résumés ci-dessous de façon très simplifiée.

2.2.1. Définition du mesurande

Le mesurande est la grandeur que l'on veut mesurer. Sa définition précise est **l'étape fondamentale** du processus d'estimation d'incertitude.

L'objectif est de définir avec le plus de précision possible et sans ambiguïté le mesurande, c'est-à-dire la grandeur à mesurer. L'ensemble de la procédure d'estimation d'incertitude découlera de cette spécification du mesurande. En effet, seules devront être prises en compte les sources et/ou étapes faisant partie du champ d'application qui aura été décrit. A l'inverse, toutes les étapes décrites devront être intégrées dans le bilan d'incertitude. Le résultat final du calcul d'incertitude sera totalement dépendant du mesurande qui aura été défini.

Par exemple, le mesurande ne sera pas le même dans les 2 cas suivants :

- Concentration en atrazine dans la masse d'eau X à la station Z
- Concentration en atrazine dans l'échantillon prélevé à la date t dans la masse d'eau X à la station Z et reçu au laboratoire.

L'estimation des incertitudes sera par conséquent différente. Le mesurande doit bien être défini de manière collégiale entre le donneur d'ordre et le laboratoire afin de répondre aux objectifs de mesures. Dans le 2^{ème} cas, l'incertitude ne sera qu'une estimation d'incertitude sur la concentration dans le flacon reçu au laboratoire et dans l'autre cas, elle devra inclure les notions d'incertitude liées aux étapes d'échantillonnage, de variabilité environnementale.

2.2.2. Identification des sources d'incertitude

Une liste la plus complète possible des sources d'incertitudes sur le résultat final doit être établie.

Habituellement, les sources d'incertitude ou grandeurs d'entrée (X_i) sont regroupées en 5 catégories qui sont représentées graphiquement sous la forme d'un diagramme d'Ishikawa (diagramme en forme d'arêtes de poisson) ou diagramme cause-effet. On parle souvent en français de méthode des 5M en référence aux 5 catégories identifiées :

Moyens : appareils, réactifs.

Méthode : méthodes d'analyse, de prélèvement, d'échantillonnage utilisées.

Matière : hétérogénéité de l'échantillon, effets de matrice, stabilité, ...

Main d'œuvre : expérience des opérateurs, habileté, ...

Milieu : conditions ambiantes, ...

L'objectif de cette étape est d'établir un recensement exhaustif des sources d'incertitude afin de vérifier qu'aucune source n'est oubliée dans le calcul final d'incertitude ou bien d'éviter que certaines sources d'incertitude soient comptabilisées plusieurs fois.

2.2.3. Calcul des incertitudes types associées aux sources d'incertitude

Après avoir recensé les sources d'incertitude, l'opérateur doit, quand cela est possible, quantifier les composantes d'incertitudes, appelées incertitudes types associées à chaque source. En pratique, cette opération de quantification des incertitudes pour chaque source prise individuellement est très complexe et peu souvent applicable. Le plus souvent, cette étape est simplifiée par regroupement de sources d'incertitude et estimation des incertitudes type pour ces regroupements.

Afin d'estimer les incertitudes types associées soit aux sources individuelles soit aux regroupements effectués, l'opérateur peut utiliser deux approches.

La première est basée sur des répétitions de mesures à partir desquelles sont calculés des paramètres statistiques tels que moyenne et écart-type qui permettent de donner une estimation de l'incertitude type associée. Cette première approche peut être élargie au maximum en considérant le processus dans son ensemble et en répétant l'intégralité du processus afin d'estimer les paramètres de fidélité et de justesse (approche « descendante » ou top-down).

La deuxième est plus théorique. L'opérateur estime l'incertitude type à partir de la connaissance qu'il a de la source d'incertitude. L'opérateur peut utiliser différentes sources d'informations comme par exemple ses connaissances de phénomènes physiques, des spécifications de fabricant, des données issues de certificat d'étalonnage, des données bibliographiques, ...

2.2.4. Calcul de l'incertitude type composée

Après les avoir évaluées, l'opérateur combine, suivant des règles bien définies, les incertitudes types associées aux différentes sources d'incertitude du processus. Il utilise pour cela la loi de propagation des incertitudes afin de calculer l'incertitude type composée sur le résultat de mesure Y : $u_c(Y)$.

2.2.5. Calcul de l'incertitude élargie et expression de l'incertitude

Cette étape finale relative à l'expression de l'incertitude est particulièrement importante car elle est souvent source de grandes confusions.

L'incertitude est généralement exprimée sous la forme d'une incertitude élargie U qui est un multiple k de l'incertitude type composée $u_c(Y)$ (en général k est pris égal à 2). Ce facteur k est appelé facteur d'élargissement.

Avec une valeur de k de 2, la probabilité que la valeur vraie du résultat se trouve dans l'intervalle « résultat $\pm U$ » est de 95 %. Elle ne serait que de 68 % si l'incertitude était sous la forme « résultat $\pm u$ ».

Exemple

Un laboratoire estime une incertitude type de 20% pour la concentration de l'atrazine dans une eau douce à 100 ng/l. Le résultat devra être rendu sous la forme :

$$C=100 \text{ ng/l} - U=40\% (k=2) \text{ ou bien } C=100\pm 40 \text{ ng/l} (k=2)$$

Le laboratoire pourrait rendre le résultat sous la forme $C=100\pm 20$ ng/l ($k=1$) mais dans ce cas, la probabilité que le résultat « vrai » se trouve entre 80 et 120 ng/l ne serait que de 68% alors que cette probabilité est de 95% entre 60 et 140 ng/l. Elle serait de 99% dans l'intervalle 40-160 ng/l avec un facteur d'élargissement de 3 ($k=3$).

2.2.6. Autres informations indispensables

En plus de l'incertitude elle-même, les informations suivantes sont importantes à connaître et à fournir au client

- La concentration à laquelle l'incertitude est estimée: l'incertitude est beaucoup plus élevée pour des concentrations proches de la limite de quantification que pour des concentrations supérieures. Dans un rapport d'analyse, par défaut l'incertitude associée au résultat doit bien évidemment se rapporter à ce résultat donc l'information est implicite dans ce cas.
- La méthode d'analyse à laquelle l'incertitude se rapporte : l'incertitude est souvent plus élevée pour les méthodes manuelles que pour les méthodes automatisées. De même, il est possible d'obtenir des différences entre deux méthodes automatisées qui sont basées sur des principes différents.
- La matrice : dans les mêmes conditions (paramètres, concentrations, méthodes...), les incertitudes seront différentes entre une matrice eau potable, eau résiduaire ou eau saline.
- Le mode d'estimation de l'incertitude utilisé : en théorie cela ne devrait pas être le cas. Mais ce facteur peut jouer sur le plan non seulement de la maîtrise qu'a

le laboratoire de l'évaluation des incertitudes mais également de la méthode utilisée (approche contrôle interne du laboratoire ou bien utilisation de données interlaboratoires par exemple).

2.3. NORMALISATION ET TEXTES DE REFERENCE

Le bilan des textes de référence disponibles réalisé dans le cadre de cette étude n'est pas exhaustif. Il a simplement pour but de rappeler les textes principaux et surtout les textes actuels ou en préparation au niveau français.

2.3.1. NF ENV 13005 (X07-020) ou GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement) [4]

Ce document date de 1995. Il s'agit du document de référence utilisé dans tous les domaines de métrologie ou d'essais pour l'estimation des incertitudes de mesure.

L'approche décrite est une approche très analytique, mais aussi reconnue comme complexe pour la plupart des méthodes et des laboratoires. Elle peut être résumée de la façon suivante :

- Définition précise du mesurande
- Modélisation du mesurage
- Estimation des incertitudes type associées à chaque source d'incertitude
- Composition des incertitudes

Les incertitudes types propres à chaque source d'incertitude du protocole étudié peuvent être estimées soit à partir d'expérimentations, essais, ... soit à partir de données plus « théoriques » provenant de toute information disponible (donnée d'étalonnage, certificat, ...).

Ce texte est souvent utilisé comme une référence dans les laboratoires mais de façon concrète, ses principes ne sont pas appliqués dans le détail et de façon complète par beaucoup de laboratoires.

2.3.2. Norme XP T90-220 : Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyse physico-chimiques [6]

Il s'agit d'une norme française relative à la qualité de l'eau. C'est la norme la plus utilisée par les laboratoires français. Cette norme est très ouverte notamment en ce qui concerne le choix de la méthode d'estimation de l'incertitude. Elle propose en effet un cadre commun pour le travail d'estimation d'incertitude (identification précise du mesurande, recensement des sources, expression des résultats, ...) mais elle laisse le choix au laboratoire sur la méthode d'estimation des incertitudes. Quatre méthodes sont décrites :

- Approche type GUM (cf §2.3.1),
- Approche contrôle interne : le laboratoire utilise les contrôles qualité qu'il réalise régulièrement pour estimer son incertitude de mesure,
- Approche plan spécifique : le laboratoire prépare un plan d'expérience spécifique destiné à estimer l'incertitude de mesure en faisant varier dans ce plan les principales sources d'incertitude,
- Approche interlaboratoire : utilisation des résultats obtenus aux essais interlaboratoires.

En ce qui concerne l'expression de l'incertitude de mesure, la norme demande d'arrondir l'incertitude élargie exprimé en pourcentage de 5 en 5%.

Dans les laboratoires français accrédités pour les essais d'analyse chimique en environnement, la principale méthode utilisée est la méthode dite « contrôle interne ». On trouve également beaucoup d'estimations basées sur des essais interlaboratoires.

Le principal défaut de ce texte est une prise en compte incomplète ou absente du biais dans l'incertitude de mesure. Ce point peut notamment être gênant dans le cadre des analyses des composés organiques pour lesquelles une prise en compte ou pas du rendement influe sur le biais de la méthode et sur la détermination de l'incertitude.

Cette norme devrait être remplacée à terme par la norme ISO 11352 [7].

2.3.3. Projet de norme ISO FDIS 11352 - Water quality — Determination of measurement uncertainty based on validation data [7]

Cette norme devrait être publiée début 2012 en tant que norme internationale ISO.

La commission française AFNOR T90Q « Eaux – Contrôle Qualité » a décidé qu'à terme cette norme pourrait être reprise en norme française et remplacerait la norme expérimentale XP T90-220.

Cette norme a pour objectif d'utiliser la plupart des données disponibles au laboratoire (contrôle qualité, essais interlaboratoires, analyse d'échantillons dopés, matériaux de référence) afin d'estimer l'incertitude de mesure. Elle identifie les deux composantes essentielles du bilan d'incertitude :

- Fidélité
- Biais

Les données disponibles ou bien à acquérir dans des conditions spécifiées permettent d'estimer une incertitude liée à ces deux composantes puis de les combiner pour obtenir l'incertitude globale.

Cette norme devrait contribuer à une harmonisation des estimations d'incertitude entre laboratoires notamment en termes de prise en compte du biais. Par ailleurs, la plupart des données de validation acquises au sein des laboratoires français lors de l'application de la norme NFT 90210 [10] (relative à la caractérisation de méthode et notamment à la détermination des limites de quantification) devraient pouvoir être utilisées pour son application.

2.3.4. Guide Eurachem CITAC : Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques [5]

La méthodologie proposée dans la norme NF ENV 13005 ou GUM [4] est appliquée dans ce guide au domaine des analyses chimiques en rappelant les principes du GUM les plus importants et en proposant plusieurs exemples pratiques de complexité croissante. Ce guide est apprécié notamment pour ses exemples pratiques.

2.4. INCERTITUDE ET ACCREDITATION

Le référentiel de l'accréditation des laboratoires est la norme NF EN ISO CEI 17025 (2005) [8]. Elle fournit les « Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essai ».

Cette norme demande aux laboratoires :

- de faire un recensement des sources possibles d'incertitudes
- de faire une estimation « raisonnable » de leurs incertitudes,
- de fournir l'incertitude au client (s'il la demande ou si le résultat doit être comparé à une valeur seuil réglementaire).

De façon concrète, peu de laboratoire fournissent de façon systématique l'incertitude à leurs clients. Les incertitudes sont essentiellement fournies sur demande, pour le moment.

2.5. CONCLUSION

Différentes méthodes d'estimation des incertitudes existent. Les pratiques des laboratoires sont à l'heure actuelle variées sur ce point même si les approches basées sur l'exploitation des contrôles internes ou des essais interlaboratoires sont les plus couramment rencontrés. La future norme ISO 11352 [7] qui devrait être reprise en norme française en remplacement de la norme XP T90-220 devrait permettre une harmonisation des pratiques.

Les incertitudes sont rarement rendues de façon systématique dans les rapports d'essai. Peu d'informations existent donc pour étudier ou appréhender la cohérence des estimations entre les différents laboratoires.

Pour pouvoir exploiter l'incertitude de mesure il est indispensable de disposer d'un certain nombre d'informations complémentaires et notamment le facteur d'élargissement, le niveau de concentration et la matrice de l'échantillon. Ainsi, si un laboratoire annonce que l'incertitude de mesure sur la concentration de l'atrazine est de 20%, cette donnée sera totalement inutilisable pour le gestionnaire. A l'inverse, avec la formulation suivante « L'incertitude de mesure sur la concentration de l'atrazine à une teneur de 100 ng/l dans une matrice de type « eau souterraine » est de 40% (k=2) », il sera possible d'utiliser l'information. Le mode d'estimation utilisé (par exemple, contrôle interne, projet de norme ISO 11352, ...) pourrait être ajouté afin d'être encore plus précis.

3. Exigences réglementaires nouvelles concernant les incertitudes

La directive européenne 2009/90/CE dite directive QAQC [1] est parue en Juillet 2009. Dans son article 4 intitulé « CRITERES DE PERFORMANCE MINIMAUX POUR LES METHODES D'ANALYSE », elle indique que:

« Les États membres veillent à ce que les critères de performance minimaux de toutes les méthodes d'analyse utilisées soient fondés sur une incertitude de la mesure inférieure ou égale à 50 % ($k = 2$), estimée au niveau des normes de qualité environnementale applicables... »

Cette exigence est transposée en France dans la révision de l'arrêté du 29/11/2006 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement [9]. Le nouvel arrêté est paru le 27/10/2011 [3].

Dans cet arrêté, un laboratoire est agréé pour réaliser une analyse d'un paramètre mentionné en annexe I de l'arrêté s'il respecte notamment la nouvelle condition suivante concernant l'incertitude de mesure :

- Appliquer pour l'analyse de ce paramètre dans la matrice considérée, une méthode permettant de garantir une incertitude élargie inférieure ou égale à 50% à 3 fois la limite de quantification telle que définie à l'annexe I de l'arrêté.

L'annexe I liste des substances présentes dans les textes réglementaires ainsi que des exigences en termes de limites de quantification. S'il a été estimé que les niveaux de performance étaient accessibles, la limite de quantification a été fixée à un tiers de la NQE comme exigée par la directive QAQC. Dans le cas contraire, une limite de quantification adaptée aux possibilités techniques actuelles a été fixée. L'exigence sur l'incertitude a été fixée par cohérence à un niveau équivalent à 3 fois ce niveau de limite de quantification exigée.

L'arrêté rappelle également les définitions suivantes :

- **incertitude de la mesure** : désigne la valeur absolue du paramètre caractérisant la dispersion des valeurs quantitatives attribuées à un mesurande, sur la base des informations utilisées ;
- **incertitude type** : désigne l'incertitude de mesure exprimée sous la forme d'un écart-type ;
- **incertitude élargie** désigne le produit d'une incertitude type (composée) et d'un facteur d'élargissement k) supérieur à 1. Le facteur d'élargissement k est pris égal à 2 pour atteindre un niveau (intervalle) de confiance de 95%.

Enfin, l'arrêté demande aux laboratoires présentant leur première demande d'agrément de fournir les incertitudes sur les paramètres revendiqués.

4. Données d'incertitude

Comme cela a déjà été précisé, trop peu de données existent pour permettre une exploitation globale au niveau national des estimations d'incertitude. Cette exploitation est au contraire possible par exemple en ce qui concerne les limites de quantification, principalement parce que ces informations sont rendues de façon beaucoup plus systématiques par les laboratoires.

4.1. BILAN AQUAREF

Des échanges ont eu lieu entre les différents partenaires du consortium AQUAREF sur les pratiques en termes d'estimation d'incertitudes.

Le LNE développant des méthodes de référence primaires dont les besoins sur les niveaux d'incertitudes ne peuvent pas être comparés aux besoins réglementaires. La méthode GUM est la référence pour l'estimation des incertitudes de mesure au LNE. Cette méthode, rigoureuse sur le plan métrologique, est cependant difficilement transposable dans des laboratoires pour la plupart des méthodes. L'ensemble des autres laboratoires AQUAREF a adopté une démarche basée sur l'utilisation de données de caractérisation de méthode permettant une caractérisation globale de la méthode (estimation des données de fidélité et de biais) et non une décomposition analytique. L'objectif affiché par tous les laboratoires AQUAREF est l'application des concepts de la norme ISO 11532 [7] en cours de préparation (sortie prévue début 2012) et qui pourrait à terme remplacer la norme française XP T90-220 [6]. Certains des laboratoires ont déjà appliqué les concepts de cette norme ou sont en cours d'application.

Les laboratoires AQUAREF appliquant les concepts du projet de norme ISO FDIS 11352 [7], ne prennent en compte le biais dans l'incertitude que dans les cas où celui-ci est considéré comme significatif sur le plan statistique comme décrit dans la norme NFT 90-210. Le projet ISO FDIS 11352 impose au contraire, quelque soit son amplitude une prise en compte systématique du biais. La prise en compte du biais et les méthodes de prise en compte de ce biais seront certainement une des difficultés d'application de la future norme ISO 11352. Cette prise en compte est pour l'instant sous-estimée dans le cadre de l'application de la norme française XPT 90-220 [6] et participera certainement à une augmentation plus ou moins forte des estimations d'incertitude dans les années à venir. Dans tous les cas et malgré les éventuelles difficultés d'application, une meilleure prise en compte du biais dans l'estimation d'incertitude est nécessaire.

Des échanges entre BRGM, INERIS et CEMAGREF ont eu lieu en ce qui concerne les estimations d'incertitude sur quelques substances parmi les substances prioritaires de

Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes.

l'état chimique et les substances de l'état écologique. Les données IFREMER ne sont pas présentées en raison des spécificités de la matrice d'étude (eaux salines).

Les résultats sont présentés dans le Tableau 1 (ce tableau est partiellement rempli car toutes ces substances ne sont pas analysées par les laboratoires cités). Ils montrent tout d'abord que pour ces substances, les estimations d'incertitude sont compatibles avec l'exigence de 50% au niveau de la NQE.

Par ailleurs, mis à part pour quelques substances (notamment métaux), les incertitudes qu'il est possible de comparer restent cohérentes entre les laboratoires avec des écarts généralement inférieurs à 10-15%.

SANDRE	CAS	Substance	NQE(µg/l)	BRGM		CEMAGREF		INERIS	
				U en % (k=2)	Conc (µg/l)	U en % (k=2)	Conc (µg/l)	U en % (k=2)	Conc (µg/l)
1083	2921-88-2	Chlorpyriphos-éthyl	0,03			20-35	0,03		
1103	309-00-2	Aldrine	0,01	15	0,01				
1107	1912-24-9	Atrazine	0,6	25	0,1				
1136	15545-48-9	Chlortoluron	5	30	0,1	30	0,1		
1141	94-75-7	2,4-D	1,5	10	0,1				
1144	72-54-8	DDD 44'	0,025	10	0,025				
1146	72-55-9	DDE 44'	0,025	15	0,025				
1147	789-02-6	DDT 24'	0,025	15	0,025				
1148	50-29-3	DDT 44'	0,025	15	0,025				
1148	50-29-3	DDT 44'	0,01	15	0,01				
1173	60-57-1	Dieldrine	0,01	10	0,005				
1177	330-54-1	Diuron	0,2	20	0,2	30-35	0,2		
1181	72-20-8	Endrine	0,01	15	0,005				
1199	118-74-1	Hexachlorobenzène	0,01	10	0,01				
1208	34123-59-6	Isoproturon	0,3	25	0,3	25	0,3		
1209	330-55-2	Linuron	1			25	1		
1263	122-34-9	Simazine	1	25	0,1				
1369	7440-38-2	Arsenic	4,2	15	4	11	4		
1382	7439-92-1	Plomb	7,2	11	4	8	5		
1383	7440-66-6	Zinc	3,1/7,8	20	1	50	1		
1386	7440-02-0	Nickel	20	12	10	11	20		
1387	7439-97-6	Mercuré	0,05	20	0,05	7	0,05		
1388	7440-43-9	Cadmium	0,08/0,25	20	0,05	11	0,05		
1389	7440-47-3	Chrome	3,4	20	3	12	3		
1392	7440-50-8	Cuivre	1,4	20	1	7	1		
1743	115-29-7	Endosulfan	0,005	15	0,005				
1866	143-50-0	Chlordécone	0,1	30	0,1				
2879	36643-28-4	Tin(1+), tributyl-	0,0002					30,7	0,01

Tableau 1 : Données d'incertitude de laboratoires AQUAREF pour une liste de substances prioritaires

4.2. EXPLOITATION DES DONNEES DISPONIBLES DANS LES AGENCES DE L'EAU

Dans leurs appels d'offres, les agences de l'eau demandent aux prestataires différents renseignements sur les méthodes qui seront appliquées et notamment certaines performances de ces méthodes comme la limite de quantification et l'incertitude.

De façon anonyme, 3 agences de l'eau nous ont envoyé les données relatives aux incertitudes annoncées par les laboratoires lors de réponse à appel d'offre pour les années 2007, 2009 et 2010.

Le Tableau 2 présente ainsi 6 séries de données d'incertitude de mesure pour les substances prioritaires. Il s'agit de données issues de réponse à appels d'offre. Pour chaque substance, le niveau de la limite de quantification du laboratoire est également donné. Les incertitudes pour lesquelles les limites de quantification sont compatibles avec les exigences de la directive QAQC ($LQ \leq NQE/3$) sont grisées.

Sous le numéro du laboratoire, l'intitulé exact de l'information fournie dans les échanges agences-laboratoires est rappelé :

- « Incertitude à la LQ »
- « Incertitude à la LQ ou à défaut à la NQE »
- « Incertitude à la LQ ($\pm\%$) »

Ces dénominations ne sont pas de l'initiative des laboratoires mais correspondent aux formats types demandés par les agences de l'eau aux prestataires.

Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes.

SANDRE	Nom substance	NQE (µg/l)	LABO1		LABO2		LABO3		LABO4		LABO5		LABO6	
			Incertitude à la LOQ		Incertitude à la LOQ		Incertitude à la NQE ou à défaut à la LQ		Incertitude à la NQE ou à défaut à la LQ		Incertitude à la LOQ(±%)		Incertitude à la LOQ(±%)	
			LQ (µg/l)	U	LQ (µg/l)	U	LQ (µg/l)	U	LQ (µg/l)	U	LQ (µg/l)	U	LQ (µg/l)	U
1083	Chlorpyrifos-éthyl	0,03	0,0005	10-20	0,01	< 30	0,009	< 30	0,005	22	0,02	15	0,03	25
1101	Alachlore	0,3	0,03	20-30	0,03	< 30	0,03	< 30	0,02	23	0,01	23	0,03	25
1103	Aldrine	0,01	0,008	<10	0,003	< 30	0,003	< 30	0,002	20	0,001	23	0,01	25
1107	Atrazine	0,6	0,03	<10	0,03	40	0,03	40	0,02	22	0,02	30	0,03	40
1114	Benzène	10	0,5	10-20	0,5	30	0,5	30	0,5	14	0,5	17	0,5	13
1115	Benzo(a)pyrène	0,05	0,001	10-20	0,001	< 30	0,001	< 30	0,005	21	0,005	30	0,005	20
1116	Benzo(b)fluoranthène	0,03	0,001	10-20	0,005	< 30	0,005	< 30	0,005	19	0,005	30	0,005	20
1117	Benzo(k)fluoranthène	0,03	0,001	10-20	0,005	< 30	0,005	< 30	0,005	22	0,005	30	0,005	20
1118	Benzo(g,h,i)pérylène	0,002	0,0008	<10	0,001	< 30	0,0006	< 30	0,002	21	0,01	30	0,005	20
1135	Chlorotoluron	2,5	0,5	20-30	0,5	30	0,5	30	0,5	10	1	17	0,5	22
1136	Chlortoluron	5	0,02	10-20	0,02	20	0,02	20	0,02	22	0,005	25	0,02	20
1141	2,4-D	1,5	0,02	<10	0,02	30	0,02	30	0,02	20	0,02	30	0,02	28
1144	DDD 44'	0,025	0,005	30-40	0,008	< 30	0,0075	< 30	0,005	25	0,001	28	0,01	25
1146	DDE 44'	0,025	0,01	30-40	0,008	< 30	0,0075	< 30	0,005	25	0,001	25	0,01	25
1147	DDT 24'	0,025	0,002	20-30	0,008	< 30	0,0075	< 30	0,002	25	0,001	22	0,0014	25
1148	DDT 44'	0,025	0,002	20-30	0,003	< 30	0,003	< 30	0,002	25	0,001	30	0,0014	25
1148	DDT 44'	0,01	0,002	20-30	0,003	< 30	0,003	< 30	0,002	25	0,001	30	0,0014	25
1161	Dichloroéthane-1,2	10	0,5	10-20	0,5	30	0,5	30	0,5	11	1	39	1	20
1168	Dichlorométhane	20	10	20-30	5	30	5	30	0,5	24	5	19	5	29
1173	Dieldrine	0,01	0,005	10-20	0,003	< 30	0,003	< 30	0,002	19	0,001	21	0,01	25
1177	Diuron	0,2	0,02	10-20	0,02	20	0,02	20	0,02	23	0,005	25	0,02	20
1181	Endrine	0,01	0,003	20-30	0,003	< 30	0,003	< 30	0,002	26	0,001	24	0,005	25
1191	Fluoranthène	0,1	0,001	<10	0,005	< 30	0,005	< 30	0,005	17	0,005	30	0,005	20
1199	Hexachlorobenzène	0,01	0,005	30-40	0,003	< 30	0,003	< 30	0,002	28	0,001	31	0,01	25
1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,002	0,0008	<10	0,001	< 30	0,0006	< 30	0,002	24	0,005	27	0,005	20
1207	Isodrine	0,01	0,001	10-20	0,003	< 30	0,003	< 30	0,002	27	0,001	25	0,005	25
1208	Isoproturon	0,3	0,02	20-30	0,02	15	0,02	15	0,02	24	0,005	25	0,02	15
1209	Linuron	1	0,02	10-20	0,02	15	0,02	15	0,02	24	0,005	25	0,02	15
1212	2,4-MCPA	0,1	0,02	<10	0,02	20	0,02	20	0,02	22	0,02	30	0,02	20
1235	Pentachlorophénol	0,4	0,06	10-20	0,06	40	0,06	40	0,05	28	0,1	30	0,06	40
1263	Simazine	1	0,002	10-20	0,02	35	0,02	35	0,02	15	0,02	50	0,02	35

Tableau 2a : Données (limite de quantification et incertitude) fournies par 6 laboratoires répondant aux appels d'offre des agences de l'eau pour une liste de substances prioritaires (en gris les incertitudes des substances pour lesquelles les limites de quantification sont compatibles avec les exigences de la directive QAQC)

Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes.

SANDRE	Nom substance	NQE (µg/l)	LABO1		LABO2		LABO3		LABO4		LABO5		LABO6	
			Incertitude à la LOQ		Incertitude à la LOQ		Incertitude à la NQE ou à défaut à la LQ		Incertitude à la NQE ou à défaut à la LQ		Incertitude à la LOQ(±%)		Incertitude à la LOQ(±%)	
			LQ (µg/l)	U	LQ (µg/l)	U	LQ (µg/l)	U	LQ (µg/l)	U	LQ (µg/l)	U	LQ (µg/l)	U
1272	Tétrachloréthène	10	0,5	10-20	0,5	30	0,5	30	0,5	28	0,5	39	0,5	16
1276	Tétrachlorure de carbone	12	0,5	10-20	0,5	30	0,5	30	0,1	24	1	11	0,5	13
1286	Trichloroéthylène	10	0,5	10-20	0,5	30	0,5	30	0,5	21	1	20	0,5	18
1289	Trifluraline	0,03	0,015	10-20	0,01	<30	0,009	<30	0,009	28	0,03	45	0,02	25
1369	Arsenic	4,2	2	<10	0,5	<30	0,5	<30	0,5	10	1	45	2	15
1382	Plomb	7,2	1	<10	0,05	<30	0,4	<30	0,2	5	0,2	20	0,4	15
1383	Zinc	3,1 à 7,8	10	<10	1	<30	0,9	<30	1	10	3	10	3	15
1386	Nickel	20	5	<10	0,5	<30	1	<30	0,2	10	1	25	1	15
1387	Mercure	0,05	0,05	<10	0,02	<30	0,015	<30	0,05		0,02	20	0,5	15
1388	Cadmium	0,08 à 0,25	0,05	<10	0,03	<30	0,027	<30	0,05	5	0,15	20	1	15
1389	Chrome	3,4	2,5	<10	0,5	<30	0,5	<30	0,5	10	0,5	35	2,5	15
1392	Cuivre	1,4	2	<10	0,5	<30	0,4	<30	1	10	0,5	40	1	15
1458	Anthracène	0,1	0,001	10-20	0,005	<30	0,005	<30	0,005	20	0,005	20	0,005	20
1464	Chlorfenvinphos	0,1	0,003	10-20	0,02	<30	0,02	<30	0,02	25	0,02	30	0,01	25
1517	Naphtalène	2,4-1,2	0,001	10-20	0,01	<30	0,01	<30	0,05	28	0,02	50	0,005	20
1652	Hexachlorobutadiène	0,1	0,07	20-30	0,5	30	0,03	30	0,02	15	0,01	50	0,1	25
1667	Oxadiazon	0,75	0,04	10-20	0,04	<30	0,04	<30	0,02	15	0,01	30	0,04	25
1743	Endosulfan	0,005	0,003	20-30	0,002	<30	0,0015	<30	0,001		0,001	21	0,005	25
1774	me des Trichlorobenzènes	0,4			0,1	30	0,1	30	0,4		1	40	0,25	17
1866	Chlordécone	0,1			0,1	<30					0,1	30	0,1	25
1888	Pentachlorobenzène	0,007-0,0007	0,005	10-20	0,002	<30	0,002	<30	0,05	22	0,01	27	0,003	25
1955	C10-C13-CHLOROALCANES	0,4	0,25	10-20	0,1	<30	0,1	<30	0,4	20	10	50	0,4	25
1959	4-tert-Octylphenol	0,1	0,08	10-20	0,03	<30	0,03	<30	0,02	30	0,01	30	0,05	25
2879	Tin(1+), tributyl-	0,0002	0,00015	10-20	0,0001	40	0,00006	40	0,00005	25	0,0049	29	0,0001	25
2911	BDE154	0,0005	0,000028	<10	0,0002	10	0,00015	<30	0,00015	24			0,0005	15
2912	BDE153	0,0005	0,000053	<10	0,0002	10	0,00015	<30	0,00015	25	0,00001	40	0,0005	15
2915	BDE100	0,0005	0,000325	<10	0,0002	10	0,00015	<30	0,00015	22	0,00001	40	0,0004	15
2916	BDE99	0,0005	0,0004	<10	0,0002	10	0,00015	<30	0,00015	21	0,00001	40	0,0004	15
2919	BDE47	0,0005	0,0028	<10	0,005	10	0,00015	<30	0,00015	20	0,00002	40	0,005	15
2920	BDE28	0,0005	0,000095	<10	0,0002	10	0,00015	<30	0,00015	21			0,0005	15
5474	4-n-nonylphénol	0,3			0,1	<30	0,09	<30	0,02	25				

Tableau 2b : Données (limite de quantification et incertitude) fournies par 6 laboratoires répondant aux appels d'offre des agences de l'eau pour une liste de substances prioritaires (en gris les incertitudes des substances pour lesquelles les limites de quantification sont compatibles avec les exigences de la directive QAQC)

Les principaux enseignements de ces informations sont les suivants.

Tout d'abord, il est difficile d'effectuer des comparaisons entre les données car les niveaux de concentration auxquels les incertitudes sont restituées sont variables. Il peut s'agir soit de la LQ, soit de la NQE ou bien cette information est relativement imprécise (« Incertitude à la LOQ ou à défaut à la NQE »). Afin de vérifier les exigences de la directive QAQC, il est indispensable de demander l'incertitude au niveau de la NQE ou de toute autre valeur réglementaire applicable afin de la confronter à l'exigence de 50%. Par ailleurs en termes de prise de décision, c'est souvent au niveau de la NQE qu'il importe de connaître la « précision » de la mesure.

Il est également capital de bien préciser le facteur d'élargissement associé à chaque estimation d'incertitude. Sans cette information, l'information donnée est inutilisable. Ce point n'est pas suffisamment explicite (parfois même absent) dans les tableaux. Il ne peut donc pas être exclu que dans les estimations des différents laboratoires, le facteur d'élargissement utilisé ne soit pas le même. Les comparaisons entre laboratoires et avec l'exigence réglementaire de 50% sont dans ce cas, strictement impossibles. Il faut préciser que dans quasiment tous les guides ou normes relatifs aux incertitudes, un facteur d'élargissement de 2 est préconisé.

Les estimations des laboratoires sont variées en ce qui concerne les formats :

- <30%
- 5-10%
- Arrondi ou pas à 5% près

Une harmonisation sur ce point devrait se faire progressivement et des expressions du type « <U » sont à bannir.

La norme XP T90-220 demande d'exprimer l'incertitude sous la forme d'un pourcentage sans décimale en arrondissant au 5% près après application du facteur d'élargissement (par exemple : $U=22 \text{ ng/l} \pm 25\% (k=2)$). La future norme ISO 11352 qui remplacera cette norme française ne devrait pas exiger cette règle d'arrondi au 5% près.

Comme énoncé précédemment l'absence d'information sur le facteur d'élargissement rend très difficile voire impossible l'interprétation des données. Par recoupement avec d'autres informations, il est supposé par la suite qu'un facteur 2 est appliqué par les laboratoires dans les données présentées dans les Tableau 2a et b. Il ne s'agit malheureusement que d'une hypothèse ce qui montre l'importance d'apporter un niveau de précision supplémentaire dans les échanges de données sur le concept d'incertitude.

Sous réserve de cette hypothèse, la quasi-totalité des incertitudes fournies semble compatible avec l'exigence de 50% au niveau de la NQE. En effet, l'incertitude

diminuant en règle générale lorsque la concentration augmente, une incertitude inférieure à 50% au niveau de la LQ entraîne *a fortiori* une incertitude inférieure au niveau de la NQE (bien sûr si la LQ est inférieure à la NQE).

Quelques estimations semblent optimistes sur certaines substances ou familles de substances. Ainsi, dans un contexte très souvent d'analyses de traces, des incertitudes élargies inférieures à 10% doivent être considérées avec « précaution » surtout lorsqu'elles sont annoncées au niveau de la limite de quantification.

Des grandes disparités sur les valeurs d'incertitude sont également observées dans certains cas entre laboratoires. Ces différences peuvent s'expliquer par des pratiques analytiques variées dans les laboratoires mais également, malgré les documents normatifs existant, par des pratiques différentes d'application des calculs d'incertitude. Dans ce dernier cas, la comparabilité de certaines estimations est sans doute à remettre en cause et la comparaison de la capacité des laboratoires sur la simple base des incertitudes fournies est impossible notamment en vue d'une sélection à un appel d'offre.

A l'heure actuelle, compte tenu de la faible quantité d'informations disponibles et de la diversité des modes d'estimation proposés notamment dans la norme XP T90-220, il semble prématuré de considérer que les variations d'incertitude reflètent strictement les différences de mise en œuvre des protocoles analytiques par chaque laboratoire. Notamment pour cette raison, l'utilisation des incertitudes comme critère de choix de laboratoire dans le cadre d'appels d'offre semble inadaptée.

Afin d'améliorer la confiance dans les données, il est indispensable de passer par une étape d'harmonisation des pratiques d'estimation d'incertitude. Trois « outils » semblent pouvoir participer à cet objectif :

- La déclaration des incertitudes de mesure dans le cadre de l'agrément et la diffusion des incertitudes par les laboratoires de façon plus systématique dans les bulletins d'analyse,
- La parution de la nouvelle norme ISO 11352 [7] et sa reprise en norme française. Cette norme guidera *a priori* plus les laboratoires, leur permettra d'utiliser de façon pragmatique leurs données de validation et imposera la prise en compte du biais dans l'incertitude, facteur important dans le cadre des analyses de polluants organiques à travers les pratiques diverses de prise en compte ou pas du rendement à la fois dans le résultat d'analyse et dans l'estimation d'incertitude.
- L'utilisation par les fournisseurs d'essais d'aptitude de la notion de « zétascore » qui permet de prendre en compte l'incertitude de mesure du laboratoire dans l'évaluation de son aptitude à mesurer la concentration d'une substance (cf § 4.3 et annexe 1).

4.3. EXPLOITATION DE DONNEES D'ESSAIS D'APTITUDE

Les associations AGLAE et BIPEA sont en France les deux principaux organisateurs d'essais d'aptitude dans le domaine de l'environnement.

Depuis 2010, l'association AGLAE a demandé aux laboratoires participant de fournir en même temps que le résultat de l'essai les incertitudes de mesures associées, lors de quelques campagnes tests. L'exploitation des essais s'est faite suivant deux méthodes : la méthode des z score et celle des zéta score (cf annexe 1 pour l'explication de ces concepts). De façon schématique, le zéta score permet de s'assurer que le résultat du laboratoire auquel on associe son incertitude est compatible avec la valeur consensuelle de l'essai : l'intervalle « résultat \pm incertitude » contient la valeur consensuelle).

Les données récoltées sont une des premières sources d'informations sur les incertitudes des laboratoires français dans le domaine de l'analyse de l'eau pour l'environnement.

Le Tableau 3 présente une synthèse des informations fournies par l'association AGLAE qui concernent une partie des substances prioritaires DCE.

Chaque essai est réalisé avec un nombre de laboratoires, et donc de données d'incertitude, de l'ordre de 60 à 100, ce qui est représentatif des capacités de la profession.

Le Tableau 3 rassemble pour chaque substance les informations suivantes :

- La NQE en $\mu\text{g/l}$
- Le niveau de concentration de la substance dans l'échantillon de l'essai
- La médiane des incertitudes élargies déclarées par les laboratoires pour l'essai concerné
- Le quartile 80% : 80% des laboratoires rendent une incertitude élargie inférieure à cette valeur
- Les valeurs minimales et maximales d'incertitude rendues par les laboratoires
- « L'incertitude profession » telle qu'elle est établie par l'association AGLAE à partir de l'ensemble des données acquises par cette association depuis environ 10 ans. Cette incertitude représente la dispersion des résultats obtenus dans les essais d'aptitude à la concentration de l'essai pour la matrice considérée (eau propre).
-

Le tableau montre en grisé, les substances pour lesquelles les niveaux de l'essai sont inférieurs ou très proches de la NQE. Dans ces cas, il est possible de vérifier la capacité des laboratoires à respecter l'exigence de la directive QAQC de 50% au niveau de la NQE.

Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes.

SANDRE	Substance	NQE (µg/l)	Niveau de l'essai (µg/l)	Médiane (%)	Au moins 80% (%)	Min (%)	Max (%)	Incertitude profession (%)
1101	Alachlore	0,3	0,28	20	40	5	52	56
1103	Aldrine	0,01	0,04	30	45	5	54	56
1458	Anthracène	0,1	0,03	20	32			50
1369	Arsenic	4,2	10	15	22	2,6	50	30
1115	Benzo(a)pyrène	0,05	0,04	20	30	6	49	
1116	Benzo(b)fluoranthène	0,03	0,04	20	30	5	53	50
1118	Benzo(g,h,i)pérylène	0,002	0,04	20	31	5	50	58
1117	Benzo(k)fluoranthène	0,03	0,04	20	30	5	48	
1389	Chrome	3,4	11	12	20	2,2	50	58
1392	Cuivre	1,4	34	10	15	1	50	20
1173	Dieldrine	0,01	0,04	30	36	5	100	50
1743	Endosulfan	0,005	0,1	30	40	10	70	
1191	Fluoranthène	0,1	0,04	20	30	5	44	48
1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,002	0,04	22	30	6	50	64
1517	Naphtalène	2,4-1,2	0,04	28	38	5	60	
1386	Nickel	20	10	13	20	3	50	32
1289	Trifluraline	0,03	0,18	25	35	7	60	

Tableau 3 : données d'incertitude de laboratoires (k=2) issues d'essais d'interlaboratoires de l'association AGLAE : niveau de l'essai , médiane, quartile 80%, minimum et maximum des incertitudes déclarées les laboratoires ayant participé à l'essai (cf texte)- en grisé, les substances pour lesquelles les niveaux sont inférieurs ou très proches de la NQE ; Incertitude profession : incertitude issue de l'exploitation sur environ 10 ans des coefficients de reproductibilité interlaboratoire (élargi facteur 2).

Les exploitations de zéta score ne sont pas présentées ici mais le traitement qui a été fait par AGLAE montre que sur les essais traités environ 75 à 80% des zéta scores sont corrects, ce qui signifie que les incertitudes rendues par les laboratoires ne sont pas sous estimées dans 75 à 80% des cas. Il importe toutefois de noter que des incertitudes surestimées peuvent faciliter l'obtention d'un bon zéta score. Dans ce cas, il s'agit d'une question de type contractuelle entre le client et le laboratoire : le client doit indiquer si l'incertitude fournie lui convient ou pas. Dans le cadre des programmes de surveillance, la seule exigence vient pour le moment de l'exigence de la directive QAQC [1] et maintenant de l'arrêté agrément [3].

Sur ce point, toutes les substances pour lesquelles le niveau d'essai est compatible avec la NQE (surlignage grisé) montrent des niveaux d'incertitude annoncés par les laboratoires inférieurs à 50% donc respectant les exigences ci-dessus. La situation sur ces premiers résultats semble donc encourageante à la fois en ce qui concerne la fiabilité des estimations d'incertitude et également la conformité de ces estimations avec l'exigence de 50% au niveau de la NQE.

On note toutefois des écarts très importants entre les valeurs min et max, montrant que pour certains laboratoires des efforts importants restent à faire. Les valeurs minimales

semblent souvent sous-estimées mais on ne peut pas exclure que certains laboratoires puissent atteindre ce niveau d'incertitude par de très bonnes pratiques analytiques. Dans ce cas ils doivent montrer par des zéta score corrects qu'il ne s'agit pas d'une sous-estimation, ce qui n'est pas toujours le cas dans les essais exploités. En ce qui concerne les valeurs maximales, elles sont peut-être également dans certains cas tout à fait bien estimées mais sont le plus souvent des valeurs qui laissent peu de latitude par rapport à l'exigence réglementaire de 50% à la NQE. La généralisation d'essais d'aptitude avec exploitation par zéta score permettra certainement à ces laboratoires de confronter leurs estimations aux incertitudes de la profession et ainsi d'améliorer si besoin leurs pratiques.

En ce qui concerne les substances pour lesquelles les niveaux des essais ne sont pas compatibles avec la NQE, peu de conclusions peuvent être tirées. Il est important de favoriser l'organisation d'essais interlaboratoires à des niveaux compatibles avec les NQE et les valeurs environnementales. Des discussions sur ce point ont été engagées depuis 2010 entre AQUAREF et les organisateurs de campagnes d'essais interlaboratoires.

A titre d'information complémentaire au sujet des capacités des laboratoires à analyser les substances prioritaires dans des échantillons d'eau naturelle, nous présentons ci-dessous des données montrant les dispersions des résultats observés lors d'essais d'intercomparaison organisés par les associations AGLAE et BIPEA. Chaque essai d'intercomparaison est entre autre caractérisé par un terme CVR (%) qui représente la variabilité globale des résultats des participants (reproductibilité interlaboratoire). Ce terme est souvent considéré comme une « incertitude profession » autrement dit également la dispersion à laquelle un client peut s'attendre en donnant un même échantillon à plusieurs laboratoires. Par défaut, en parlant de CVR sans autre indication un facteur d'élargissement de 1 est sous entendu.

Dans le tableau suivant sont reportées pour différentes substances prioritaires ou substances de l'état écologique :

- La NQE en µg/l pour les eaux de surface continentale
- La NQ pour les eaux souterraines (pour certaines substances)
- Le niveau auquel se rapporte l'incertitude « profession » de la dernière colonne. Ce niveau a été choisi soit au même niveau que la NQ(E) la plus basse ou bien au plus bas niveau pour lequel une donnée était disponible.
- L'incertitude « profession » exprimée par 2x CVR afin de pouvoir comparer les ordres de grandeur avec les données citées par ailleurs concernant les incertitudes de laboratoire. Les valeurs uniques sont issues de l'exploitation de nombreuses données d'EIL sur plusieurs années auxquelles une modélisation mathématique a été appliquée. Les données présentées sous la forme d'un intervalle sont des données obtenues uniquement à partir de l'exploitation de 2 à 4 essais de façon qualitative.

Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes.

SANDRE	Substance	NQE eau de surface cont. (µg/l)	NQ eau sout. (µg/l)	AGLAE		BIPEA	
				Niveau de l'essai (µg/l)	Incertitude profession (2* CVR%)	Niveau de l'essai (µg/l)	Incertitude profession (2* CVR%)
1141	2,4-D	1,5	0,1	0,1	30-40	0,02	74
1212	2,4-MCPA	0,1	0,1	0,1	30-40	0,02	60
5474	4-n-nonylphénol	0,3		-	-	0,14	106 (2)
1959	4-tert-Octylphenol	0,1		1,4	60-70	0,07	98
1101	Alachlore	0,3	0,1	0,1	30-50	0,09	47
1103	Aldrine	0,0025	0,03	0,008	76	0,025	63
1458	Anthracène	0,1		0,04	60	0,94	72
1369	Arsenic	4,2		4,8	38	31	19
1107	Atrazine	0,6	0,1	0,6	40	0,16	41
2915	BDE100	0,0005		0,1	70-90	0,08	82 (2)
2912	BDE153	0,0005		0,1	50-60	0,08	84
2911	BDE154	0,0005		0,1	60-70	0,09	88
2920	BDE28	0,0005		0,1	30-40	0,09	92
2919	BDE47	0,0005		0,1	30-40	0,09	84
2916	BDE99	0,0005		0,1	50-60	0,8	88
1114	Benzène	10		10	54	11	29
1115	Benzo(a)pyrène	0,05		0,04	44	0,04	72
1116	Benzo(b)fluoranthène	0,03		0,03	48	0,07	59
1118	Benzo(g,h,i)pérylène	0,002		0,005	96	0,07	68
1117	Benzo(k)fluoranthène	0,03		0,3	42	0,05	54
1955	C10-C13-CHLOROALCANES	0,4		4	70-120	-	- (2)
1388	Cadmium	0,08 à 0,25		0,9	36	2,8	21
1464	Chlorfenvinphos	0,1	0,1	0,2	40-60	0,13	41
1135	Chloroforme	2,5		2,5	52	5,2	39
1083	Chlorpyriphos-éthyl	0,03	0,1	0,08	62	0,087	59
1136	Chlortoluron	5	0,1	1,1	30	0,87	36
1389	Chrome	3,4		5,5	24	133	18
1392	Cuivre	1,4		45	15	66	21

Tableau 4a : données d'incertitude « profession » des associations AGLAE et BIPEA pour une liste de substances prioritaires – (2) un seul essai pour le moment avec peu de laboratoires

Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes.

SANDRE	Substance	NQE eau de surface cont. (µg/l)	NQ eau sout. (µg/l)	AGLAE		BIPEA	
				Niveau de l'essai (µg/l)	Incertitude profession (2* CVR%)	Niveau de l'essai (µg/l)	Incertitude profession (2* CVR%)
1144	DDD 44'	0,025		0,2	30-60	-	-
1146	DDE 44'	0,025		0,15	50-70	-	-
1147	DDT 24'	0,025		0,15	70-90	0,06	84
1148	DDT 44'	0,025		0,15	70-90	0,02	85
6616	Di(2-ethylhexyl)phtalate	1,3		4	30-40	1,7	308 (1)
1161	Dichloroéthane-1,2	10		10	42	10,3	41
1168	Dichlorométhane	20		-	-	17,4	35
1173	Dieldrine	0,0025	0,03	0,006	52	0,03	54
1177	Diuron	0,2	0,1	0,2	36	0,14	43
1743	Endosulfan	0,005	0,1	0,1	50-70	0,098	57
1181	Endrine	0,0025	0,1	0,2	50-70	0,12	71
1191	Fluoranthène	0,1		0,1	48	0,088	50
1199	Hexachlorobenzène	0,01		0,05	60-70	0,026	54
1652	Hexachlorobutadiène	0,1		0,5	60-70	0,22	129
1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,002		0,004	72	0,047	72
1207	Isodrine	0,0025	0,1	0,15	40-100	0,075	73
1208	Isoproturon	0,3	0,1	0,3	32	0,16	49
1209	Linuron	1	0,1	0,6	28	0,13	55
1387	Mercure	0,05		0,14	56	0,7	29
1517	Naphtalène	2,4		0,2	50-70	0,2	72
1386	Nickel	20		20	26	29	21
1667	Oxadiazon	0,75	0,1	0,2	50-60	0,045	76
1888	Pentachlorobenzène	0,007		0,1	40-50	0,11	83
1235	Pentachlorophénol	0,4		1,5	30-40	0,87	43
1382	Plomb	7,2		7,2	36	24	25
1263	Simazine	1	0,1	0,66	34	0,092	40
1774	Somme des Trichlorobenzène	0,4		5	50-60	2,3	58
1272	Tétrachloréthène	10		8,3	46	10,4	46
1276	Tétrachlorure de carbone	12		0,9	58	8,6	44
2879	Tin(1+), tributyl-	0,0002		0,5	90-100	0,045	30 (2)
1286	Trichloroéthylène	10		7,8	64	10,5	55
1289	Trifluraline	0,03	0,1	0,06	70	0,037	59

Tableau 4b : données d'incertitude « profession » des associations AGLAE et BIPEA pour une liste de substances prioritaires – (1) aucune valeur de consensus possible, dispersions supérieures à 150% (2) un seul essai pour le moment avec peu de laboratoires

Ces tableaux présentent des données qui permettent de mesurer, par substance, l'effort à fournir pour harmoniser les résultats des laboratoires. Ces incertitudes « profession » sont particulièrement élevées par exemple pour les bromodiphényléther, les alkylphénols, certains HAP, les DDT DDE et tributylétain et ceci est d'autant plus gênant pour l'exploitation des données, que les concentrations auxquelles sont estimées ces incertitudes ne sont pas du tout encore compatibles avec les valeurs réglementaires. Aux valeurs réglementaires, on peut ainsi s'attendre pour ces substances à des incertitudes « profession » de l'ordre au minimum de 100%. Cela

veut par exemple dire que du point de vue de l'exploitation statistique d'un essai d'aptitude concernant ces substances, il ne serait fait aucune différence d'aptitude entre un laboratoire rendant un résultat correct au niveau de la valeur réglementaire et un laboratoire ne quantifiant pas la substance !

Pour d'autres substances, comme par exemple le dichloréthane ou le nickel, les incertitudes profession sont faibles (largement inférieures à 50%) et les niveaux de concentrations sont compatibles avec les NQE ou NQ. Ces informations permettent de considérer que les laboratoires ont une bonne maîtrise des analyses pour ces substances à ces niveaux de concentration.

Enfin, il est intéressant de noter que, de façon générale, et lorsque les CVR sont disponibles aux mêmes niveaux de concentration, les résultats sont dans des ordres de grandeur comparables entre les deux organismes fournisseurs d'essais d'aptitude.

4.4. EXPLOITATION DE DONNEES BANCARISEES DANS LA BASE ADES

Les données liées à la surveillance réglementaire des eaux souterraines sont bancarisées dans la base ADES (www.ades.eaufrance.fr). Les échanges de données se font maintenant en grande partie via le système d'échange EDILABO du SANDRE. Un des champs de ces scénarios d'échange est l'incertitude de mesure.

La définition de l'incertitude dans le dictionnaire SANDRE est la suivante :

L'incertitude analytique est une information en pourcentage indiquant la précision à laquelle le résultat est connu. L'ensemble des erreurs de la chaîne de production est 'cumulée' pour estimer cette incertitude. (exemple: pour une incertitude de 15%, la valeur échangée sera 15). (L'expression de ce résultat ne peut pas s'identifier de manière uniforme, elle varie selon le paramètre analysé. Par exemple : 15% sur une DCO correspond à une grande incertitude comparativement à 15% sur une DBO5 qui quant à elle, s'avère être une valeur normale)

Cette définition paraît très imprécise au regard des définitions officielles et devra certainement être revue. Elle peut être source de confusion dans les bases de données.

Dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2011, le BRGM a réalisé une exploitation des données disponibles dans la base ADES (note à paraître). Le Tableau 5 issu de cette note présente pour les années 2007 à 2009 pour chaque agence de l'eau et pour les DOM, le pourcentage de données du réseau de contrôle de surveillance pour lesquelles une incertitude est associée.

Année	AG	AP	LB	RM	RMC	SN	DOM
2007	0	0	100	0	3	0	0
2008	0	0	94	0	1	42	0
2009	0	0	95	0	0	2	0

Tableau 5 : Pourcentage de données de la base ADES (RCS) comportant une incertitude associée par bassin et par année. (AG : Adour Garonne, AP : Artois Picardie ; LB : Loire Bretagne, RM : Rhin Meuse ; RMC : Rhone Méditerranée Corse ; SN : Seine Normandie ; DOM : Département d'Outre Mer).

Il faut préciser que jusqu'à présent aucune exigence n'existait sur la restitution de l'incertitude de mesure et que ce champ est un champ facultatif des scénarios d'échange EDILABO.

Le Tableau 5 montre que très peu de données sont associées à une incertitude sur les 3 années considérées. Le bassin Loire Bretagne est le seul pour lequel la quasi totalité des données est liée à une incertitude.

Une analyse rapide des données d'incertitude bancarisées montre que ces données doivent encore être fiabilisées et précisées : dans certain cas, on trouve une incertitude unique de 10% pour une grande série de paramètres de nature très diverse. Dans d'autres cas, on trouve des incertitudes de l'ordre de 100% y compris pour des résultats nettement au-dessus de la limite de quantification (par exemple incertitude de 100% pour la déséthylatrazine au niveau de 0,1 µg/l et au-dessus). Cette valeur d'incertitude n'est pas conforme aux exigences de la directive QAQC [1].

Le champ SANDRE « incertitude » n'est pas suffisamment explicite. Il n'indique pas le caractère élargi ou pas de l'incertitude. La définition de ce champ devrait être précisée faute de quoi les données relatives aux incertitudes resteront inexploitable. Par exemple, pour éviter toute confusion cette définition devrait être revue en ajoutant que le facteur d'élargissement à appliquer par défaut est de 2. Une information aux utilisateurs sera à faire en cas de modification.

Pour améliorer la qualité des données bancarisées, il paraît indispensable de rendre le champ « incertitude » obligatoire dans les formats d'échange des données EDILABO. Si cela n'est pas possible de façon générale pour tous les scénarios SANDRE, une incitation pourrait être faite vers les personnes en charge de la bancarisation pour inscrire dans les cahiers des charges, l'exigence de restituer l'incertitude associée au résultat y compris dans les fichiers d'échanges EDILABO. Cette bancarisation permettrait de justifier par la suite au niveau européen que les données françaises respectent sur ce point les exigences de la directive QAQC.

5. Conclusion et propositions

De façon générale, « l'exercice » d'estimation des incertitudes semble moins maîtrisée et mature que celui par exemple d'estimation des limites de quantification (au niveau français au moins).

Le peu de données nationales concernant les incertitudes, l'absence de rendu systématique par les laboratoires, les divers modes d'estimation possibles dans la norme française XP T90-220 [6] participent pour l'instant à la difficulté de connaître l'état actuel des niveaux d'incertitudes dans les laboratoires français et la fiabilité de ces incertitudes.

La mise en place de la nouvelle formule de l'agrément devrait permettre de pallier les deux premières difficultés et de disposer à terme de données nationales sur le sujet car les laboratoires devront afficher leurs incertitudes.

L'examen des quelques données disponibles montre que des efforts de rigueur doivent être faits de la part des laboratoires et des gestionnaires sur l'expression de l'incertitude et sur la forme de restitution de cette information.

La confiance dans les incertitudes annoncées par les laboratoires est délicate à évaluer pour le moment. Tout d'abord, l'exercice d'évaluation des incertitudes est particulièrement difficile et l'inexistence à l'heure actuelle d'échanges sur le sujet entre laboratoires ne leur permet pas de confronter leurs données avec celles d'autres laboratoires et donc d'améliorer si besoin leurs pratiques sur le sujet. Dans le cadre des essais d'aptitude, le développement de systèmes de notation de type « zéta score » prenant en compte l'incertitude du laboratoire devrait permettre à la fois la diffusion des données des laboratoires au sein de la profession et donc de confronter ces données mais surtout il devrait permettre à chaque laboratoire de vérifier très concrètement la fiabilité des incertitudes annoncées.

Un point technique impactant potentiellement la fiabilité des estimations d'incertitude concerne les difficultés liées pour l'instant à la prise en compte d'une partie parfois importante de l'incertitude : le biais de la méthode et l'incertitude sur ce biais. La norme XP T90-220, norme française, la plus appliquée au niveau national ne prend en compte que très partiellement ce biais et son incertitude. Le remplacement de cette norme prochainement par la norme ISO 11352 [7] devrait améliorer l'harmonisation de l'évaluation des incertitudes et donc leur comparabilité. Un certain nombre d'estimations d'incertitude pourrait être revue à la suite de la parution de cette norme (probablement à la hausse mais avec un niveau de confiance plus grand).

Compte tenu de tous ces éléments, il est probable que quelques difficultés apparaissent, au moins au démarrage pour la vérification du nouveau critère d'incertitude dans le cadre de l'arrêté d'agrément : grandes disparités notamment dans

les modes et la réalisation des estimations d'incertitude. Une amélioration sur ces points devrait intervenir avec la parution de la nouvelle norme ISO 11352 mais les effets ne seront pas effectifs très certainement avant mi ou fin 2013.

Dès lors, l'utilisation de l'incertitude comme critère de choix d'un laboratoire dans le cadre par exemple d'un appel d'offre semble inadaptée notamment compte tenu du manque d'harmonisation sur le sujet (excepté la prise en compte de l'exigence de respecter une incertitude maximale de 50% au niveau de la NQE comme exigé par la directive européenne QAQC).

Les quelques données disponibles semblent montrer que, sous réserve des limites annoncées sur la prise en compte partielle de la part d'incertitude sur le biais, les incertitudes sont compatibles avec les exigences de la directive QAQC dès lors que, pour la méthode considérée, les limites de quantification sont largement inférieures aux normes de qualité environnementale ou au moins qu'elles respectent l'exigence du tiers de la NQE.

Quand les limites de quantification exigées par la directive QAQC ne sont pas atteintes, l'exigence concernant l'incertitude a moins de sens et elle est de moindre intérêt dans un objectif de fiabilité de l'évaluation de l'état de la masse d'eau.

En France, l'exigence de la directive QAQC concernant l'incertitude paraît très liée à l'exigence concernant les LQ. Si l'exigence de LQ est satisfaite, l'exigence concernant l'incertitude a de fortes chances d'être satisfaite et inversement. Cette situation est en relation avec la définition française de la limite de quantification. Cette définition issue de la norme NFT90210 est souvent considérée comme exigeante par rapport à d'autres textes européens ou internationaux. La norme impose un niveau d'exactitude (concept proche de la notion d'incertitude) de 60% au niveau de la limite de quantification. En conséquence, un niveau d'incertitude de 50% à une concentration de 3 fois la limite de quantification est en général satisfait. En ce qui concerne les laboratoires français, l'exigence sur l'incertitude n'ajoute pas une contrainte forte supplémentaire par rapport à l'exigence sur les limites de quantification. Les contraintes sont plutôt d'ordre pratique pour l'intégration de cette nouvelle donnée dans les formats d'échange.

Les éléments discutés dans ce rapport amènent à la formulation des propositions suivantes.

Proposition 1 : mettre à jour la définition du champ incertitude dans les échanges de données EDILABO (préciser notamment le facteur d'élargissement, le format,...).

Proposition 2 : rendre obligatoire la restitution de l'incertitude de mesure avec chaque résultat d'analyse dans le cadre des programmes de surveillance. Il est notamment proposé que dans le cadre des formats d'échange EDILABO, la restitution de ce paramètre soit rendue obligatoire.

Proposition 3 : restituer l'incertitude systématiquement accompagnée de l'information du facteur d'élargissement appliqué. Ce facteur est généralement fixé par défaut à 2 notamment dans le cadre des principaux documents normatifs et dans le cadre de l'accréditation.

Proposition 4 : imposer que l'incertitude rendue corresponde au niveau de la concentration du résultat. Les incertitudes étant généralement estimées dans les laboratoires à 1, 2 ou 3 niveaux de concentration, des outils et règles d'extrapolation à d'autres niveaux devront être proposées en accord avec les laboratoires et le COFRAC. Ce point devra être résolu rapidement afin d'aider les laboratoires à appliquer ces nouvelles exigences dans le cadre notamment de l'agrément et afin de ne pas introduire d'hétérogénéité supplémentaire dans les pratiques. AQUAREF pourrait engager des discussions et travaux sur ce point et veiller à ce que la réflexion aboutisse rapidement au niveau français.

Proposition 5 : indiquer systématiquement dans les offres émises par les laboratoires dans les marchés des gestionnaires le niveau de concentration auquel se rapporte l'incertitude. Cette proposition implique également les gestionnaires qui devront être le plus précis possibles dans la rédaction des informations demandées aux laboratoires.

Ces propositions ont notamment comme objectif de favoriser la diffusion des estimations d'incertitude des laboratoires et d'exploiter ces données pour vérifier l'harmonisation des pratiques.

Proposition 6 : Inciter autant que possible les organisateurs d'essais d'aptitude à utiliser la pratique de notation de l'aptitude des laboratoires par zéta score en complément de la notation par z score. La notation par zéta score permet notamment de prendre en compte l'incertitude fournie par le laboratoire dans l'évaluation de son aptitude. Ceci permet aussi de disposer pour chaque essai de la totalité des incertitudes des laboratoires ayant participé à l'essai. Chaque laboratoire peut également, à sa propre initiative et à l'issue de tout essai d'aptitude, effectuer une validation de son estimation d'incertitude par calcul de zéta score.

Proposition 7 : Exploiter les données de la base LABEAU de l'agrément dès lors qu'un cycle d'agrément aura été réalisé. Diffuser cette exploitation aux laboratoires et aux gestionnaires.

Proposition 8 : Exploiter dans l'avenir, et après mise en application des principes ci-dessus relatifs au format de restitution, les incertitudes bancarisées dans le cadre des programmes de surveillance. Diffuser cette exploitation aux laboratoires et aux gestionnaires. Ce retour d'expérience devrait participer à la fiabilisation des estimations d'incertitudes.

6. Bibliographie

[1] Directive 2009/90/CE : directive établissant, suivant la Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des masses d'eau.

[2] Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE.

[3] Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement

[4] NF ENV 13005 (1999) : Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure

[5] Guide EURACHEM / CITAC : quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, deuxième édition (2e projet), QUAM:2000

[6] XP T90-220 (2003) - Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques

[7] PR ISO FDIS 11352 : Water quality — Determination of measurement uncertainty based on validation data

[8] NF EN ISO/CEI 17025 (2005) : Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais, AFNOR.

[9] Arrêté du 29 novembre 2006 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement

[10] NFT 90210 (2009) - Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire, AFNOR

[11] Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés, VIM, 3e édition, JCGM 200:2008

[12] B LALERE – Estimation de l'incertitude de mesure appliquée aux résultats de mesure des paramètres physico-chimiques de l'eau : rappel des généralités, méthode de référence et méthodes alternatives, Rapport LNE-AQUAREF 2010 ; Convention ONEMA-LNE n°1187/10.

Annexe 1

Utilisation de l'incertitude dans le cadre des essais d'aptitude

Les essais d'aptitude sont des d'essais interlaboratoires au cours desquels les laboratoires sont invités à analyser un paramètre ou un groupe de paramètre défini (ex : Cd, HAP, ...), sur un échantillon commun (eau de rivière, eau résiduaire..) par la méthode de leur choix. Leur objectif principal est de fournir aux laboratoires une information sur leur capacité à analyser « exactement » un paramètre. Ceci se fait souvent sous la forme d'un « score » attribué au laboratoire. Des listes d'essais d'aptitude sont disponibles sur le site EPTIS (www.eptis.bam.de).

Les essais d'aptitude sont organisés en général par des organismes spécialisés. L'essai se décompose de la façon suivante :

- Les organisateurs préparent un lot de n échantillons dont l'homogénéité et la stabilité ont été vérifiées. De même que pour les matériaux de référence, les échantillons doivent être, en termes de matrice et de concentrations de l'analyte semblables, aux échantillons analysés en routine par les laboratoires.
- Ces n échantillons sont envoyés simultanément à un certain nombre de laboratoires
- Les laboratoires doivent dans un délai fixé par l'organisateur, effectuer une ou plusieurs déterminations sur ces échantillons avec la méthode de leur choix et dans des conditions de routine.
- Les résultats sont ensuite transmis à l'organisateur, accompagnés de renseignements qui aideront à l'exploitation des données (ex : date d'analyse, méthode utilisée, incertitude, ...).
- L'exploitation des résultats de chaque laboratoire est faite de façon anonyme par l'organisateur.
- Le laboratoire reçoit un rapport qui décrit les conditions de l'essai, les résultats des laboratoires participant et une exploitation personnalisée (« score ») qui indique si les résultats rendus sont « conformes ».

L'objectif d'un essai d'aptitude est de fournir aux participants une évaluation personnalisée sous la forme d'un « score » qui traduira leur performance. Il existe un grand nombre d'exploitations différentes des essais d'aptitude, ce qui rend difficile la comparaison de résultats entre différents essais. Les statistiques et les différentes exploitations sont décrites dans la norme ISO 13528 : 2005..

La majorité des méthodes appliquées dans les essais d'aptitude compare la différence entre le résultat x du laboratoire et une valeur cible de référence X avec un écart-type défini ou calculé σ .

L'écart-type de l'essai σ peut être défini par :

- Une valeur déterminée à l'avance et souvent issue d'exigences réglementaires ou déterminée à partir de l'état de l'art (par exemple : 5, 10, 20 % en fonction de l'analyte et de la matrice). Cette pratique a l'avantage de permettre une comparaison entre plusieurs essais.

- La reproductibilité interlaboratoire (dispersion des résultats) calculée à partir des résultats de l'essai.

La performance d'un laboratoire dans le cadre de l'essai est en général définie par un « score ». Deux principaux modes de calcul de ce score existent

Calcul de z-score

Ce type d'exploitation est le plus fréquent. Le z-score z est défini par :

$$z = \frac{x - X}{\sigma}$$

Les valeurs obtenues pour z permettent de caractériser la performance du laboratoire :

- $|z| < 2$: résultat satisfaisant
- $2 < |z| < 3$: résultat douteux
- $|z| > 3$: non satisfaisant

Ce score permet de vérifier que le laboratoire ne donne pas un résultat statistiquement différent des autres laboratoires ou bien que le laboratoire ne donne pas un résultat statistiquement éloigné de plus de x % de la valeur de référence.

Calcul de l'écart normalisé

Ce calcul utilise à la fois l'incertitude élargie sur la valeur de référence de l'essai (U_x fournie par l'organisateur de l'essai) et l'incertitude élargie sur le résultat fourni par le laboratoire (U_x). L'écart normalisé est défini par :

$$E_N = \frac{x - X}{\sqrt{U_x^2 + U_x^2}}$$

Un score $|E_N| < 1$ est considéré comme satisfaisant.

Ce « score » permet au laboratoire de vérifier que son estimation d'incertitude associée au résultat qu'il a rendu est compatible avec la valeur de référence de l'essai. Ce score lui permet donc de contrôler la fiabilité de son incertitude de mesure et de son résultat.



Centre scientifique et technique
Service Métérologie, Monitoring, Analyse
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34