

LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

1. RAPPEL DE DÉFINITIONS

1.1. JUSTESSE - BIAIS

C'est la partie de l'écart entre la valeur mesurée expérimentalement et la valeur vraie qui dépend uniquement des erreurs systématiques (erreurs agissant toujours dans le même sens) : défaut d'étalonnage, de calibrage, de zéro d'un appareil ...

Le terme "biais" est souvent utilisé (comme traduction littérale du terme anglais *bias*) et peut être relié à la justesse (plus le biais est faible, plus la méthode est juste). Le biais est difficile à estimer, car il est souvent impossible de disposer d'étalons dans la même matrice que celle analysée. Les comparaisons inter-laboratoires, l'analyse de substances de référence certifiées, l'analyse par plusieurs techniques différentes sont les outils privilégiés pour déterminer le biais d'une méthode. Si x désigne le résultat analytique et que l'on peut disposer de la valeur x_c , valeur certifiée de l'échantillon de référence, le biais Δ est donné par : $\Delta = x - x_c$.

À noter que, dans cette expression, x doit représenter la moyenne d'un grand nombre de mesures de façon à minimiser l'influence des erreurs aléatoires.

L'exactitude qui désigne également l'accord d'un résultat de mesurage avec la valeur vraie est une notion essentiellement qualitative.

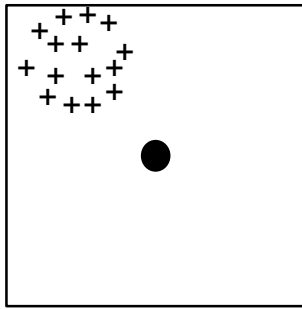
1.2. FIDÉLITÉ - RÉPÉTABILITÉ - REPRODUCTIBILITÉ - PRÉCISION

La fidélité est l'aptitude de la méthode à donner des résultats les plus proches possibles lors d'analyses répétées d'un même échantillon. On distingue :

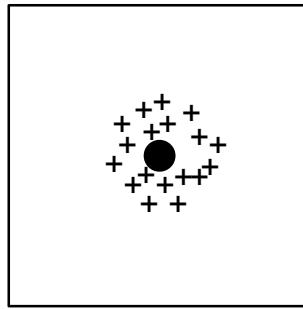
- **Répétabilité** : variabilité aléatoire des résultats d'une série de déterminations d'un même échantillon effectuée dans des conditions très proches (et donc généralement dans un temps court).
- **Reproductibilité** : variabilité aléatoire des résultats de plusieurs déterminations d'un même échantillon, effectuées de manière espacée dans le temps, donc dans des conditions qui peuvent être expérimentalement légèrement différentes.

Exemples

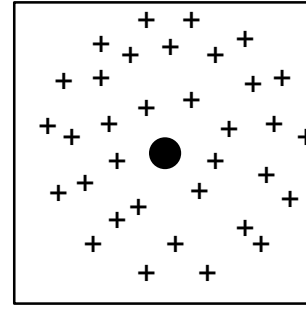
- On peut mesurer la répétabilité d'une méthode chromatographique en injectant successivement un échantillon par exemple 10 fois de suite dans une même 1/2 journée.
- On peut choisir également de vérifier la reproductibilité, en injectant seulement une fois par jour un échantillon et ce dix jours de suite. Dans ce dernier cas, d'un jour à l'autre les conditions chromatographiques peuvent être légèrement différentes (involontairement) et conduire ainsi à une valeur de la reproductibilité différente de la répétabilité. Il faut noter que la reproductibilité-répétabilité dépend d'erreurs aléatoires et ne doit pas être confondue avec la justesse qui dépend d'erreurs systématiques (donc toujours de même sens).
- À noter que le biais d'une méthode sera d'autant plus difficile à déterminer que la reproductibilité de cette méthode sera mauvaise.



Méthode **reproductible**
(valeurs bien groupées)
mais non **juste**
(mal centrée)



Méthode **juste**
et **reproductible**



Méthode **juste**
(valeurs bien centrées)
mais peu **reproductible**
(grande dispersion)

La reproductibilité (ou la répétabilité) est estimée à partir de l'écart-type s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

avec x_i : i^{e} valeur, obtenue sur une série de n mesures d'un échantillon
 \bar{x} : valeur moyenne, sur la série de n mesures
 n : nombre de mesures

Si l'on suppose une distribution normale des résultats, l'**intervalle de confiance** sur une valeur x_i est donné par :

$$x_i \pm t s$$

t est le coefficient de Fisher-Student dépendant du nombre de mesures n qui a servi au calcul de s . Ce coefficient se trouve dans des tables pour différents niveaux de probabilité. On choisit le plus généralement la valeur t correspondant à 95 %. **$t s$ représente l'incertitude dite "élargie"**.

Si l'on considère non plus un résultat isolé mais la moyenne de n mesures \bar{x} , l'écart-type devient $\frac{s}{\sqrt{n}}$

et on a pour les bornes de l'intervalle de confiance : $\bar{x} \pm \frac{t s}{\sqrt{n}}$

- **Précision** : la définition du terme "précision" varie d'un auteur à l'autre et ce terme inclut soit uniquement la reproductibilité ou fidélité, soit également la notion de biais avec un sens qui rejoindrait donc l'incertitude globale définie ci-dessous. Il faut noter que la norme NF X 07-001 "Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie" ne donne pas de définition du terme précision. Ce terme devrait être utilisé avec précaution et uniquement dans un sens qualitatif. On trouvera un guide des définitions ci-dessus particulièrement élaboré, publié par le NIST (National Institute of Standards and Technology) [1]

1.3. INCERTITUDES - TYPE DE TYPES A ET B

1.3.1 L'incertitude-type de type A est exprimée sous forme d'écart-type calculé comme précédemment à partir d'une série de mesures.

1.3.2 L'incertitude-type de type B est celle obtenue à partir de données telles que celles liées à la résolution d'un appareillage ou à une fourchette d'erreur donnée par un fournisseur sans indications complémentaires.

- Dans certains cas, on peut considérer que toutes les valeurs d'une grandeur G sont équiprobables dans l'intervalle $\pm \varepsilon$ indiqué par le constructeur (distribution rectangulaire des valeurs possibles) [16]. La valeur réelle de G est donc comprise entre $G + \varepsilon$ et $G - \varepsilon$.
On peut montrer dans ce cas que la variance de G peut être estimée par :

$$S_G^2 = \frac{\varepsilon^2}{3}$$

- Si l'on suppose que l'intervalle de confiance $\pm \varepsilon$ provient du traitement d'une incertitude de type A (comme décrit précédemment), l'estimation de l'écart-type nous est donné par $\frac{\varepsilon}{2}$, (2 = coefficient de Fisher), d'où une variance un peu plus faible dans ce cas :

$$S_G^2 = \frac{\varepsilon^2}{4}$$

- Dans d'autres cas on pourra estimer que l'on a une distribution triangulaire [16] des valeurs avec une probabilité maximum au niveau de la moyenne ; dans ce cas la variance sera deux fois plus faible que dans le cas de la distribution rectangulaire évoquée ci-dessus.

$$S_G^2 = \frac{\varepsilon^2}{6}$$

On voit cependant qu'une erreur d'appréciation dans le mode choisi parmi ceux proposés ci-dessus pour l'estimation de la variance, conduit à une incertitude au maximum d'un facteur 2.

1.4. INCERTITUDE GLOBALE (OVERALL UNCERTAINTY - OU)

La norme EN 482:1994 exprime de la manière suivante l'incertitude globale (en %) :

$$\frac{|\bar{x} - x_{\text{réf}}| + 2s}{x_{\text{réf}}} \times 100$$

avec \bar{x} : moyenne de n mesures

$x_{\text{réf}}$: valeur vraie de la concentration

s : écart-type des n mesures

Cette expression cumule l'erreur systématique (le biais) et l'erreur aléatoire (reproductibilité).

Lorsque le biais d'une méthode est connu on peut en tenir compte et corriger le résultat expérimental. Dans ce cas c'est l'incertitude (reproductibilité) sur le biais qui doit être prise en compte en plus de celle sur le résultat expérimental et la relation ci-dessus ne peut s'appliquer au résultat final.

Si l'on ne connaît pas le biais $\bar{x} - x_{\text{réf}}$ (cas le plus fréquent), l'incertitude globale ne peut être déterminée et cette formule n'a alors pas grand intérêt. Cependant dans certains cas la valeur maximum du biais de la méthode peut être évaluée et la norme EN 482 a le mérite de définir les fourchettes d'incertitude acceptables en matière d'exposition professionnelle (qui peuvent monter à 50 %), qui paraissent réalistes compte tenu du cumul des incertitudes des différentes étapes du prélèvement et de l'analyse (voir ci-après).

À noter que la norme EN 482 est en cours de révision et abandonnera dans sa nouvelle version la notion d'incertitude globale pour reprendre la notion d'incertitude élargie.

1.5. SENSIBILITÉ

La sensibilité d'une méthode est donnée par le rapport entre la variation d'un signal mesurée Δy pour une variation donnée de la concentration Δx . Plus la valeur de $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ est forte, plus la méthode est sensible.

Pour les méthodes ayant une courbe d'étalonnage linéaire, la sensibilité est donnée directement par la pente de la droite. La sensibilité ne doit pas être confondue avec la limite de détection.

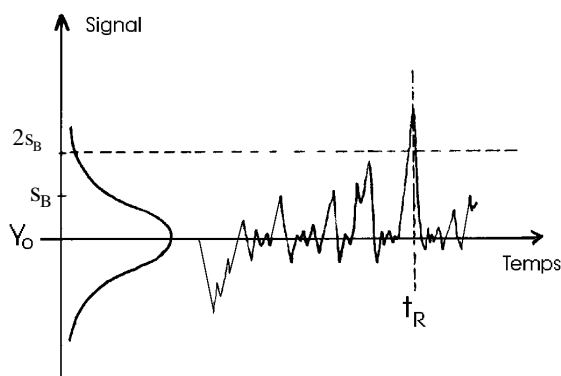
1.6. LIMITE DE DÉTECTION [2]

Principe - Exemple d'une méthode chromatographique

En pratique, ce sont les fluctuations de la ligne de base du signal qui limitent le seuil de détection. Cette ligne de base doit inclure aussi le blanc, ainsi qu'éventuellement le pied des pics interférents qui eux aussi peuvent être fluctuants. En absence d'interférences et si le blanc est négligeable devant les fluctuations de la ligne de base, une série d'intégration des pics aléatoires dans la zone du temps de rétention (avant et après par exemple) doit permettre de calculer un écart-type s_B et une moyenne \bar{I}_B . Si I est la valeur d'intégration d'un étalon de concentration C , la concentration C_e équivalente à l'écart-type s_B est :

$$C_e = s_B \times \frac{C}{I}$$

La définition de la limite de détection est ensuite arbitraire, car elle dépend du taux de risque que l'on peut accepter pour juger si la substance est présente ou non. Si l'on assimile les fluctuations de la ligne de base à une gaussienne, toute valeur supérieure à $2s_B$ aura théoriquement 95 % de chance d'être due à la présence effective de l'analyte ($3s_B$ donnera une probabilité d'environ 99 %...).



Selon les préconisations de l'IUPAC, on utilise généralement un coefficient 3.

La limite de détection est alors donnée par : $LD = 3s_B \times \frac{C}{I - \bar{I}_B}$

Si la ligne de base est particulièrement altérée au niveau du temps de rétention de l'analyte (blancs dispersés, pieds de pics interférents), on est théoriquement obligé de réaliser une série d'injections et de calculer s à partir des valeurs d'intégrations obtenues au temps de rétention. Cette méthode est la plus rigoureuse mais aussi la plus longue, car elle nécessite d'effectuer toute une série d'intégrations. On peut par ailleurs, dans le cas où la méthode ne donne pas de résultats mesurables, ajouter systématiquement aux blancs une quantité d'analyte équivalente à la valeur estimée de la limite de détection, de façon à avoir un signal mesurable pour la détermination de l'écart-type.

Détermination pratique de la limite de détection

Exemple de la détermination de la limite de détection du 4-méthoxyphénol par CPG sur colonne capillaire.

- Analyte : 4-méthoxyphénol.
- Solvant : éthanol.
- Colonne chromatographique : colonne capillaire de CP Sil 5 CB (longueur : 25 m, diamètre intérieur : 0,32 mm).
- Température du four : isotherme 110°C.
- Détecteur à ionisation de flamme.
- Rapport de division 1/20.
- Intégrateur : SPECTRA-PHYSICS 4270.
- Paramètres d'intégration : PW = 3 - PT = 12.

L'injection (au moins 6 fois) de 1 µL de solvant à une forte sensibilité du détecteur conduit à la valeur moyenne des aires des pics considérés : $\bar{I}_B = 250,25$ avec un écart-type $s_B = 100,78$.

Pour une concentration d'analyte : C = 0,069 mg de 4-méthoxyphénol dans 10 mL d'éthanol on obtient un pic d'aire I = 5342.

La limite de détection correspond à 0,007 mg d'analyte dans 10 mL d'éthanol.

2. SOURCES D'ERREUR DANS LE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

2.1. INCERTITUDE DUE AUX FLUCTUATIONS ENVIRONNEMENTALES AU POSTE DE TRAVAIL

La source d'incertitude majeure sur le résultat de mesurages de l'exposition provient de l'échantillonnage lui-même, du fait des fluctuations dans le temps et dans l'espace de la pollution au poste de travail. En faisant un seul mesurage ou même un petit nombre de mesurages, il est difficile d'avoir un résultat vraiment représentatif de l'exposition.

Il serait nécessaire en fait de déterminer un intervalle de confiance prenant en compte les fluctuations de l'environnement au poste de travail, par exemple d'un jour à l'autre pour un groupe d'exposition homogène (GEH). Cette détermination, qui nécessite un grand nombre de mesurages, est assez rarement effectuée en pratique du fait du coût de telles opérations.

En matière d'exposition professionnelle comme en matière environnementale, la distribution des données d'exposition correspond souvent à une loi log normale. Ce type de loi est généralement obtenu lorsque l'on effectue des dilutions aléatoires successives d'une source de pollution : la concentration finale obéit à une loi log normale (tendant vers une loi normale lorsque le nombre de dilutions successives augmente) [3].

Dans le cas où l'on dispose de suffisamment de résultats pour estimer les paramètres de cette distribution, on pourra utiliser les équations ci-dessous [4] qui permettent alors de calculer un estimateur M de la moyenne arithmétique d'une série de résultats d'exposition professionnelle, l'écart-type géométrique et l'intervalle de confiance sur cette moyenne.

La moyenne géométrique M_G s'exprime par :

$$\ln(M_G) = \frac{\sum \ln(x_i)}{n}$$

De la même façon, l'écart-type géométrique s_G est donné par :

$$\ln(s_G) = \sqrt{\frac{\sum [\ln(x_i) - \ln(M_G)]^2}{n - 1}}$$

L'estimateur de la moyenne arithmétique M est donné par les équations suivantes :

$$M = M_G \times s_G^{\frac{1}{2} \ln(s_G)}$$
$$\ln M = \ln(M_G) + \frac{1}{2} [\ln(s_G)]^2$$
$$M = \exp\left\{\ln(M_G) + \frac{1}{2} [\ln(s_G)]^2\right\}$$

Les bornes de l'intervalle de confiance sont déterminées à partir de l'équation suivante :

$$\ln(IC) = \ln M \pm t \left(\frac{\ln(s_G)}{\sqrt{n}} \right)$$

(À noter que cette équation peut sous-estimer la valeur de l'intervalle de confiance ; pour une plus complète discussion sur la détermination de l'intervalle de confiance dans le cas d'une distribution log normale voir B.G. ARMSTRONG, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 53, 481, 1992).

À noter cependant que la notion de moyenne ne peut pas être retenue directement pour un diagnostic de sur ou de sous exposition. En effet la moyenne peut masquer des situations d'exposition très contrastées. La valeur limite ne doit en principe jamais être dépassée, ce qui veut dire que toute mesure doit être inférieure à la valeur limite et non pas seulement leur moyenne. Ceci explique le recours conseillé à la détermination d'une probabilité de dépassement (voir fiche méthodologique A). En revanche lorsqu'il s'agira d'apprécier une dose reçue au cours d'une période de travail (comme cela peut être utile dans des études d'épidémiologie ou de toxicologie) le recours à la moyenne et à son intervalle de confiance conserve tout son intérêt.

Une approche graphique en déterminant la droite de Henry permettra de vérifier la distribution des valeurs d'exposition (hypothèse normale ou log normale). Rappelons que, dans le cas d'une loi log normale, la droite nous donnera la moyenne géométrique au niveau du 50^e percentile et l'écart-type géométrique par le rapport des valeurs au 84^e et au 50^e percentile (ou du 50^e percentile au 16^e) [4].

Pour l'exploitation des données d'exposition, on peut également utiliser un logiciel du type ALTREX [5], [6] téléchargeable à partir de la base Métropol, permettant de vérifier l'hypothèse de distribution des résultats (souvent log-normale) et de calculer la probabilité de dépassement des valeurs limites (cf. fiche A "Stratégie d'évaluation de l'exposition et comparaison aux valeurs limites"). Ce type d'utilisation suppose cependant de disposer d'un assez grand nombre de résultats de mesurages (au moins 6 par GEH).

En l'absence de possibilité d'effectuer un nombre suffisant de prélèvements, les résultats d'exposition seront bien évidemment uniquement représentatifs de l'exposition d'un opérateur donné et ce le jour du mesurage.

La connaissance de la courbe de distribution des valeurs d'exposition due aux fluctuations environnementales n'est en fait pas toujours accessible. C'est en particulier pour tenir compte de cette incertitude qu'il a été proposé par le ministère du Travail une grille d'évaluation basée sur l'écart des résultats avec la VME, rendant nécessaire des dispositions de prévention lorsque l'on dépasse 0,3 VME (cf. [fiche A "Stratégie d'évaluation de l'exposition et comparaison aux valeurs limites"](#)).

2.2. INCERTITUDE SUR LE PRÉLÈVEMENT

Les sources d'incertitude de prélèvement sont beaucoup plus faciles à cerner.

On peut citer :

- Fluctuation ou dérive du débit de prélèvement (pompe) ; une partie des problèmes peut être attribuée aux batteries alimentant les pompes. De fortes dérives de débit peuvent être constatées en cas de variations de température extérieure et durant la mise en équilibre de la température des pompes et batteries. Il est par ailleurs nécessaire de bien contrôler l'exactitude et la reproductibilité du système de mesurage pour la vérification du débit (débitmètre à bulle de savon, rotamètre...).
- Mauvaise efficacité de piégeage du support adsorbant (cas gaz vapeur). Ce problème est lié à la nature et à la concentration du polluant, à la nature du support et à la présence de copolluants. Une étude complète de l'efficacité de piégeage prenant en compte la totalité des effets interférents possibles est complexe et fait l'objet d'une méthodologie basée sur l'utilisation de plans d'expériences évoquée dans le guide pour la mise au point des méthodes de prélèvement et d'analyses pour les substances gaz et vapeurs (fiche F).
- Mauvaise efficacité ou sélectivité des systèmes de prélèvement des aérosols. Les courbes d'efficacité de ces systèmes montrent des écarts souvent non négligeables avec la courbe conventionnelle. De plus, l'efficacité peut varier de manière importante avec le débit de prélèvement qui doit être plus particulièrement contrôlé.
- Mauvaise conservation de l'échantillon avant analyse. Le temps de conservation possible sans altération de la concentration de l'analyte doit être vérifié, ce qui est le cas pour beaucoup de substances organiques (conservation des tubes charbon actif par exemple) ; on évitera des conditions de stockage à température élevée même très temporaire. Pour les aérosols, on prendra en compte les dépôts possibles sur les parois des cassettes, les pertes par sublimation (cas par exemple de As_2O_3). En cas de spéciation, on s'attachera à vérifier l'absence de modifications pendant les temps de prélèvement et de stockage (oxydation, interaction entre les différentes espèces prélevées...).

2.3. INCERTITUDE ANALYTIQUE [7] À [11]

À côté des sources d'erreurs aléatoires facilement mesurables par détermination de la reproductibilité, différentes sources de biais peuvent être notées :

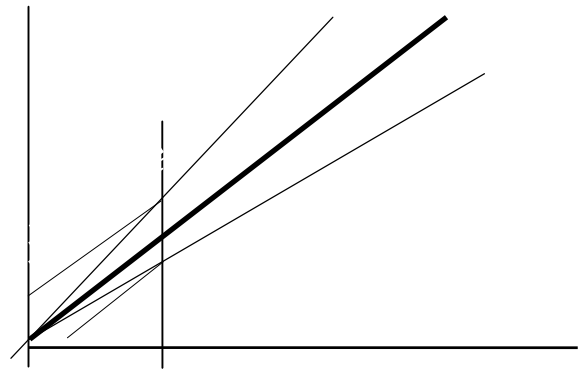
- rendement insuffisant de désorption, mauvaise récupération de l'analyte,
- erreur d'étalonnage ; on veillera à la qualité des solutions étalons ou des produits utilisés pour l'étalonnage (voir procédures assurance qualité des produits chimiques), ainsi qu'à la justesse du matériel utilisé (balance, verrerie jaugée, pipettes...),
- effet interférent.

Pour les erreurs aléatoires dépendantes de l'instrumentation avec la plupart des méthodes modernes d'analyse, on a des fluctuations, dites fluctuations de la source (flicker noise), qui ont la propriété d'être pratiquement proportionnelle au signal. Il s'ensuit que l'écart-type est lui même proportionnel au signal :

$$s = K \times \text{signal}$$

avec s : écart-type et K constante de proportionnalité.

L'erreur relative de la méthode est donc considérée comme constante dans une certaine dynamique de concentration et l'intervalle de confiance peut être symbolisé par des droites concourantes autour de la droite d'étalonnage. Font exception entre autres les comptages par microscopie optique ou électronique (par exemple mesurage des teneurs en fibres d'amiante). L'incertitude de comptage obéit généralement à une statistique de Poisson qui peut conduire à des écarts-types importants lorsque le nombre d'objets comptés est faible, à laquelle s'ajoute l'incertitude de préparation de l'échantillon (cas par exemple de la préparation pour la microscopie électronique à transmission - méthode indirecte).



Remarque

Il faut rappeler qu'en cas de variance constante dans la dynamique d'étalonnage, on a un intervalle de confiance représenté par deux branches d'hyperboles. Dans ce cas, l'erreur relative n'est plus constante mais croît aux faibles concentrations et décroît aux fortes. C'est le cas pour certaines méthodes, par exemple la volumétrie où l'incertitude généralement constante due à la goutte près entraîne une erreur absolue constante, donc une erreur relative dépendante de la concentration.

On trouvera des indications complémentaires sur l'incertitude liée à un étalonnage obtenu par la droite des moindres carrés dans l'[annexe 1](#).

Limite de dosage, de quantification, de détermination

Aux concentrations extrêmes et surtout aux faibles concentrations, de nouvelles sources d'erreur, qui ne sont plus forcément proportionnelles au signal mais par exemple plus ou moins constantes, peuvent prendre de l'importance : certains types de bruits dus à l'appareillage et surtout les blancs qui peuvent être eux-mêmes aléatoires... ; l'expression conduisant à une erreur relative constante devient alors caduque. La concentration en deçà de laquelle ces erreurs prennent une part très grande sur l'incertitude du résultat (symbolisé par deux segments parallèles sur notre schéma) peut être définie comme la limite de détermination ou de quantification (à ne pas confondre avec la limite de détection). Cette limite de détermination est généralement peu utilisée, mais a comme principal intérêt de définir à partir de quelle teneur la précision usuellement admise pour une méthode n'est plus valable et doit nécessiter une évaluation spécifique. Une définition plus opérationnelle et souvent rencontrée de cette limite de quantification est de fixer sa valeur à 10 fois l'écart-type du blanc (déterminé sur au moins 6 blancs différents).

Exemple

On trouvera en [annexe 2](#) un exemple de traitement des résultats concernant la détermination des métaux dans des prélèvements d'aérosols sur filtres en fibre de quartz.

2.4. INCERTITUDE COMPOSÉE

L'incertitude totale sur le résultat d'exposition résultera de la composition de l'ensemble des erreurs. Sur un plan statistique, il s'agira de prendre en compte l'ensemble des variances induites par les différentes variables.

On peut rappeler à ce sujet que lorsque le résultat est obtenu à partir d'une relation comportant plusieurs variables, par exemple :

$$R = \frac{kAB}{CD}$$

avec k = constante et A, B, C, D des variables intervenant dans le calcul du résultat R, on peut écrire (σ^2 désignant la variance pour chaque variable) :

$$\frac{\sigma_R^2}{R^2} = \frac{\sigma_A^2}{A^2} + \frac{\sigma_B^2}{B^2} + \frac{\sigma_C^2}{C^2} + \frac{\sigma_D^2}{D^2}$$

Ceci permet de calculer facilement l'incertitude composée à partir de l'estimation des coefficients de variation [7].

Malheureusement, comme cela a déjà été indiqué, beaucoup de ces variances ne sont pas toujours accessibles. En fait, seule la variance de l'analyse est généralement facilement déterminée. Ceci a pour conséquence que, paradoxalement, c'est souvent cette variance que l'on cherchera à diminuer, bien qu'elle soit probablement la plus faible dans les différentes étapes conduisant au résultat d'exposition.

Si on essaie d'évaluer des ordres de grandeur des incertitudes en jeu, on peut tenter en partant de l'expérience acquise de proposer les valeurs suivantes (il s'agit ci-après d'incertitudes élargies exprimées en % représentatives de l'intervalle de confiance $\approx \pm 2\sigma$) :

Incertitude d'analyse : si la dispersion due à la partie instrumentale est souvent faible, généralement inférieure ou égale à 5 %, le taux de récupération de l'analyte (mise en solution, coefficient de désorption...) doit être souvent considéré comme la source d'erreur principale et souvent de l'ordre de 10 %.

Incertitude de prélèvement : probablement de l'ordre de 10 % pour le débit, valeur à laquelle il faudra ajouter l'efficacité d'adsorption avec une incertitude là encore d'environ 10 % dans des conditions usuelles de prélèvement pour les gaz et vapeurs. Des erreurs dues à des biais systématiques sont possibles lors du prélèvement de fractions spécifiques de taille d'aérosols, (problèmes d'efficacité d'échantillonnage des échantillonneurs par exemple cassette millipore, cassette IOM, cyclone...) qui ne sont pas évoquées ici (cf. fiche H "Échantillonnage des aérosols").

Incertitude d'échantillonnage au poste de travail (fluctuations environnementales) : peut changer le diagnostic d'évaluation de l'exposition et atteindre probablement un facteur d'au moins un ordre de grandeur (cf. fiche A "Stratégie d'évaluation de l'exposition et comparaison aux valeurs limites").

En prenant en compte les incertitudes de prélèvement et d'analyse, on aboutit donc à une incertitude de l'ordre de 20 % dans le cas de l'analyse de composés organiques volatils par exemple. Il faut souligner que cette situation est en bon accord avec les résultats obtenus lors d'essais d'intercomparaisons internationaux [12].

Exemples

- On trouvera en [annexe 2](#) et [annexe 3](#) des exemples de calculs d'incertitude relatifs à la détermination des métaux dans des prélèvements d'aérosols sur filtres en fibre de quartz et à la détermination du tri-chlorure d'azote dans l'atmosphère.
- Dans le cas où l'analyste éprouve des difficultés à déterminer les paramètres les plus influents au regard de l'incertitude sur les résultats, une étude systématique des composantes de l'incertitude telle qu'elle est décrite dans l'[annexe 3](#) permet de mettre en évidence les facteurs d'incertitude principaux et ceux-ci pourront être seuls pris en compte lors du rendu des résultats d'analyse tant que le mode opératoire n'est pas modifié.

3. CONCLUSION

Sans prendre en compte l'incertitude d'échantillonnage, on arrive en additionnant les différentes variances ci-dessus à une incertitude de l'ordre de 20 % pour les gaz et vapeurs, qui est compatible avec les lignes directrices de la norme EN 482:1994 qui prévoit des niveaux d'incertitude globale autorisés de 30 à 50 %. Il faut cependant bien connaître toutes les sources d'erreurs possibles, notamment dans le domaine de l'échantillonnage pour interpréter avec discernement les résultats d'exposition professionnelle et pour conseiller éventuellement des analyses complémentaires. Seule en effet la multiplication des analyses pourra permettre dans certain cas, et malgré le coût économique de celles-ci, de diminuer l'incertitude des résultats et obtenir une évaluation plus fiable de l'exposition pour prendre en compte en particulier des fluctuations environnementales.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] TAYLOR B.N., KUYATT C.E. - NIST Technical note 1297, edition 1994. (National Institute of Standards and Technology) US Department of Commerce.
- [2] LONG G.L., WINEFORDNER J.D. - Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. *Anal.Chem.*, 1983, 55, 713A.
- [3] OTT Wayne R. - A physical explanation of the Lognormality of pollutant concentration *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 1990, 40, p 1378.
- [4] HAWKINS N. C., NORWOOD S. K., ROCK J. C. - A Strategy for occupational exposure assessment. Ed American Industrial Association, 1991.
- [5] VINCENT R., WILD P., THIERY L., LEPLAY A., MARCENAC F., DESPRES B. - ALTREX : un logiciel pour l'analyse statistique et l'interprétation des résultats de mesures, cas des expositions aux agents chimiques et au bruit. *Cahiers de notes documentaires*, 1998, ND 2084, pp. 273-281.
- [6] WILD P., HORDAN R., LEPLAY A., VINCENT R. - Confidence intervals for probabilities of exceeding threshold limits with censored log-normal data. *Environmetrics*, 1996, 7, pp. 247-259.
- [7] MILLER J.C. and MILLER J.N. - *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood Ed, 1988.
- [8] SMITH E.D. - Least Square Regression Lines - Calculations assuming a constant percent error. *Jr. of Chem. Education*, 1967, 44, p 757.
- [9] BOCEK P. - Statistical processing of calibration data in quantitative analysis. *J. Chromatog*, 1970, 51, p 375.
- [10] SCHWARTZ L.M. - Calibration Curves with non uniform variance. *Anal. Chem.*, 1979, 51, p 723.
- [11] VASSAULT A. et al. - *Ann. Biol. Clin.*, 1986, 44, pp. 686-745.
- [12] Management and organisation of interlaboratory comparisons for the sampling of organic compounds in workplace air. Proceedings contract MAT1-CT93-0002 (DGXII)- organised by VITO, june 1996.
- [13] NF EN 482. Novembre 1994. Indice de classement X 43-277. Atmosphères des lieux de travail. Exigences générales concernant les performances des procédures de mesurage des agents chimiques. Paris-La-Défense, AFNOR, 1994, 14 p.
- [14] XP X 07-020. Juin 1996. Normes fondamentales. Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure Paris-La Défense, AFNOR, 1996, 13 p.
- [15] NF X 07-001. Décembre 1994. Normes fondamentales. Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de la métrologie. Paris-La Défense, AFNOR, 1994, 62 p.
- [16] NEUILLY M. - CETAMA - Modélisation et estimation des erreurs de mesure. Technique et documentation, 1998.

ANNEXE 1 INCERTITUDE LIÉE À L'ÉTALONNAGE À PARTIR DE LA DROITE DES MOINDRES CARRÉS

Dans la détermination de l'incertitude d'un résultat d'analyse on est amené à prendre en compte la composition d'un certain nombre d'erreurs, et celle liée à la courbe d'étalonnage est le plus souvent incontournable.

L'étalonnage conduit très souvent à établir une droite de régression $y = ax + b$ par la méthode des moindres carrés à partir d'une série d'étalons x_i . Il faut souligner le fait qu'avant même la construction de cette droite il serait nécessaire en toute rigueur de faire une analyse de la variance des points expérimentaux qui servent à cette construction. En effet la méthode classique suppose une variance constante de Y sur la plage d'étalonnage. Ceci est rarement le cas en analyse où le plus souvent la variance croît avec le signal et c'est l'erreur *relative* qui est en revanche approximativement constante. L'utilisation systématique de la méthode classique (variance constante) là où elle n'est pas vraiment adaptée va entraîner un biais sur les paramètres a et b de la droite et sur la variance qui vont servir à évaluer la valeur x_K d'un échantillon et son incertitude à partir d'un signal analytique y_K .

1. MÉTHODE CLASSIQUE (VARIANCE CONSTANTE)

La droite des moindres carrés d'équation $y = ax + b$, obtenue à partir d'un ensemble de n points expérimentaux (x_i, y_i) passe par le point moyen (\bar{x}, \bar{y}) . L'incertitude sur ce point est supposée liée uniquement à l'incertitude sur y. La pente déterminera ensuite la position de la droite.

L'incertitude liée au résultat obtenue à partir de la droite d'étalonnage dépendra donc :

- de l'incertitude sur la pente a
- de l'incertitude sur le point moyen (\bar{x}, \bar{y})

En plus de ces incertitudes liées à la courbe d'étalonnage on devra tenir compte également de l'incertitude sur la mesure y_K de l'échantillon.

La pente a est calculée à partir de l'expression suivante :

$$a = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})y_i - \bar{y}\sum (x_i - \bar{x})}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

en remarquant que :

$$\sum (x_i - \bar{x}) = 0$$

$$a = \frac{\sum (x_i - \bar{x})y_i}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

La variance résiduelle s_R^2 représente la moyenne des carrés des écarts entre les points expérimentaux (x_i, y_i) et la droite des moindres carrés $y = b_0 + b_1 x$.

La variance de la pente a est alors (avec la variance sur y correspondant à la variance résiduelle s_R^2) :

$$s_a^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{\left[\sum (x_i - \bar{x})^2 \right]^2} \times s_R^2 = \frac{s_R^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

Soit un échantillon donnant une valeur Y_K . On peut écrire :

$$\sum (x_i - \bar{x}) = 0$$

$$a = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) y_i}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

$$S_a^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{\left[\sum (x_i - \bar{x})^2 \right]^2} \times S_R^2 = \frac{S_R^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

Soit un échantillon donnant une valeur Y_K . On peut écrire :

$$Y_K = a(x_K - \bar{x}) + \bar{Y}$$

$$S_{Y_K}^2 = (x_K - \bar{x})^2 S_a^2 + S_y^2$$

$$S_y^2 = \frac{S_R^2}{n}$$

$$S_{Y_K}^2 = (x_K - \bar{x})^2 \frac{S_R^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} + \frac{S_R^2}{n}$$

On a ici l'incertitude reliée à l'incertitude de la courbe d'étalonnage seule (incertitude liée à la pente et au point moyen), à laquelle on doit ajouter la variance liée à la détermination de la valeur de Y_K .

Dans le cas où Y_K représente une moyenne de m mesures :

$$s_{Y_K}^2 = (x_K - \bar{x})^2 \frac{s_R^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} + \frac{s_R^2}{n} + \frac{s_R^2}{m}$$

$$s_{Y_K}^2 = s_R^2 \times \left(\frac{(x_K - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} + \frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right)$$

$$S_{Y_K}^2 = (x_K - \bar{x})^2 \frac{S_R^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} + \frac{S_R^2}{n} + \frac{S_R^2}{m}$$

$$S_{Y_K}^2 = S_R^2 \times \left(\frac{(x_K - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} + \frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right)$$

À noter que dans le cas où on a utilisé un grand nombre d'étalons pour l'établissement de la droite ou lorsque l'on travaille très près du point moyen, le terme :

$$\frac{(x_k - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \text{ tend vers } 0$$

et la variance se limitera à $\frac{S_R^2}{n} + \frac{S_R^2}{m}$

De la même façon si n est grand, le terme $\frac{S_R^2}{n}$ sera négligeable et dans certains cas la variance de Y se limitera à $\frac{S_R^2}{m}$ (S_R^2 quand une seule mesure de l'échantillon a été réalisée).

Rappelons que l'incertitude élargie sur la valeur x_k obtenue à partir de la droite d'étalonnage est donnée par :

$$x_k \pm t \frac{S_k}{a} \text{ (t coefficient de Fisher Student)}$$

2. MÉTHODE AVEC PONDÉRATION (EN INVERSE DE LA VARIANCE) [1] à [5]

La méthode précédente dite « classique » suppose une variance constante quelle que soit la valeur de x. Dans le cas de méthodes d'analyse dont l'erreur *relative* est constante, la variance croît avec x. L'utilisation d'une méthode de régression avec pondération des variables est alors préférable. Si l'on suppose que chaque point d'étalonnage est affecté d'une variance s_i^2 , cette variance représente un écart quadratique moyen dont l'inverse va servir d'élément de pondération. Au lieu de minimiser la somme des écarts $\sum (y_i - ax_i - b)^2$ comme dans le cas classique, on va minimiser les écarts

$$\sum \frac{(y_i - ax_i - b)^2}{S_i^2}, \text{ soit, en posant le facteur } w_i = \frac{1}{S_i^2}, \sum w_i (y_i - ax_i - b)^2.$$

Les équations donnant a et b vont se trouver modifiées.

La droite passera toujours par un point moyen pondéré :

$$\bar{x} = \frac{\sum w_i x_i}{\sum w_i}$$

$$\bar{y} = \frac{\sum w_i y_i}{\sum w_i}$$

La pente devient :

$$a = \frac{\sum w_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum w_i (x_i - \bar{x})^2}$$

et l'ordonnée à l'origine :

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

Pour faciliter la conduite des calculs on pourra également utiliser les identités suivantes :

$$\sum w_i (x_i - \bar{x})^2 = \sum w_i x_i^2 - 2\bar{x} \sum w_i x_i + \bar{x}^2 \sum w_i = \sum w_i x_i^2 - \frac{(\sum w_i x_i)^2}{\sum w_i}$$

On calcule la variance résiduelle pondérée :

$$S_R^2 = \frac{\sum (y_i - ax_i - b)^2}{n - 2}$$

La variance s_K^2 pour un échantillon K donnant un signal moyen y_K (m analyses) est alors donnée par :

$$S_K^2 = S_R^2 \left[\frac{1}{mw_K} + \frac{1}{\sum w_i} + \frac{(x_K - \bar{x})^2}{\sum w_i (x_i - \bar{x})^2} \right]$$

Détermination des variances

Pour chaque étalon x_i on réalisera plusieurs analyses de façon à calculer une variance s_i^2 que l'on pourra introduire dans les calculs (sous la forme w_i) [1].

On pourra également à partir de l'ensemble des couples (x_i, s_i^2) déterminer l'équation donnant la variance en fonction de x en ajustant un modèle du premier ou du second degré du type :

$$S^2 = c_0 + c_1x \quad \text{ou} \quad S^2 = c_0 + c_1x + c_2x^2$$

3. APPLICATION PRATIQUE

Le groupe de travail GT6 de la CETAMA (Commission d'Établissement des Méthodes Analytiques) qui s'occupe de la spectrométrie atomique a développé, tout d'abord à son propre usage, une feuille de calcul, nommée REPLIPLUS, permettant de tracer les droites des moindres carrés, avec et sans pondération, et d'associer aux résultats d'analyse lus sur ces courbes une incertitude calculée selon les principes décrits plus hauts. [Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, Vol.48, 6, pp 352-361 (2003)]. Cette feuille de calcul a été enrichie et améliorée par J.M. Mermet (Université de Lyon) qui a participé également au groupe de travail initial. Avec l'accord des auteurs, une droite de régression établie avec la version actuelle de ce programme (REPLI V5.3) et un tableau (tableau 1) montrant l'ensemble des données et une grande partie de la feuille de calcul associée sont reproduits ci-dessous. La valeur de l'écart-type à inclure dans l'évaluation de l'incertitude composée est également donnée dans la version 2004 de ce tableau.

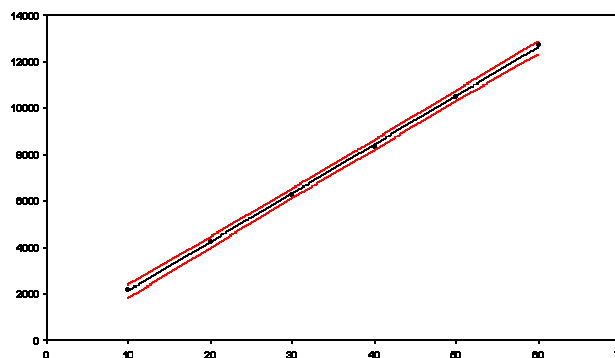


Tableau 1
Exemple de résultats obtenus avec la feuille de calcul REPLI V5.3, développée
par J.M. Mermet (Université de Lyon) et le GT 06 du CETAMA
(Tableau inclus dans l'annexe 1)

REPLI V5.3

pourcentage de confiance choisi: **95%** coefficient Student t = 2,776 nb conc. **n = 6**
 correction de fond (oui-non): **oui** 2,074 nb repl. **p = 4**

conc.	répliques										$Y_{i,m}$	RSD(%)	$s_{i,m}$	$(Y_{i,j}-Y_{i,m})^2$
X	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8	Y9	Y10				
0	2922	2992	3046	2931							2972,8	1,95	57,89	10054,75
2	30905	31014	30863	30674							30864,0	0,46	141,75	60282
4	58038	58064	57751	59030							58220,8	0,96	557,83	933518,75
6	85913	84797	86214	84185							85277,3	1,11	949,62	2705328,75
8	112018	112407	111060	113493							112244,5	0,90	1006,56	3039501
10	136503	140809	141537	140086							139733,8	1,60	2233,81	14969698,75

$S(x_i-x_m)^2$ 70

Paramètres régression non pondérée, n = 6

$b_0 = 3337,67$ $s_{b_0} = 214,62$
 $b_1 = 13642,90$ $s_{b_1} = 35,44$
 $s_{y/x} = 296,54$
 $r^2 = 0,999973$ $t_{s_{b_0}} = 595,89$
 $x_m = 5$ $b_0+t_{s_{b_0}} = 3933,55$
 $y_m = 71552,17$ $b_0-t_{s_{b_0}} = 2741,78$
ne contient pas 0

ANOVA

	dl	dl	variance	
SC_{tot}	1,3029E+10	n-1	5	2,6E+09
SC_{reg}	1,3029E+10	1	1	1,3E+10
SC_{res}	351749,13	n-2	4	8,8E+04

Test linéarité
 $F = 148162,53$ doit être > à 7,71

s pour $x_m, pond =$
 s pour $x =$

Paramètres régression non pondérée, n*p = 24

$b_0 = 3337,7$ $s_{b_0} = 371,0$
 $b_1 = 13642,9$ $s_{b_1} = 61,3$
 $s_{y/x} = 1025,3$
 $r^2 = 1,0$ $t_{s_{b_0}} = 769,4$
 $x_m = 5,0$ $b_0+t_{s_{b_0}} = 4107,1$
 $y_m = 71552,2$ $b_0-t_{s_{b_0}} = 2568,2$
ne contient pas 0

ANOVA

	dl	dl	variance	
SC_{tot}	5,214E+10	np-1	23	2,267E+09
SC_{exp}	2,172E+07	n(p-1)	18	1,207E+06
SC_{nl}	1,407E+06	n-2	4	3,517E+05
SC_{reg}	5,212E+10	1	1	5,212E+10
SC_{res}	2,313E+07	np-2	22	1,051E+06

Tests linéarité
 $F_1 = 0,292$ doit être < à 2,93
 $F_2 = 49580$ doit être > à 4,30
 $F_3 = 43193$ doit être > à 4,41

Résidus		
	absolu	relatif%
non pondéré		
	-364,917	-10,9
	-236,367	-0,2
	-32,917	0,0
	240,533	0,8
	311,483	0,5
	82,183	0,1

Paramètres régression pondérée

$b_0 = 2997,30$ $s_{b_0} = 27,87$
 $b_1 = 13831,45$ $s_{b_1} = 27,12$
 $s_{y/x} = 0,49$
 $r^2 = 0,999915$ $t_{s_{b_0}} = 77,38$
 $x_m = 0,36$ $b_0+t_{s_{b_0}} = 3074,68$
 $y_m = 8040,34$ $b_0-t_{s_{b_0}} = 2919,91$
ne contient pas 0

Incertitude sur x_m

% inc. non pondérée (n) = 0,78 $g = 5,20E-05$
 % inc. non pondérée (n*p) = 1,68 $g = 3,47E-04$
 % inc. pondérée = 1,91 $g = 1,65E-05$

incertitude non pondérée sur une concentration donnée, n = 6 **5** 0,039 -0,039 $Ldd_{hande} = 0,10$
 0,8% -0,8% $Ldd_{BEC} =$ sans objet
 $s_e = 0,01$

incertitude non pondérée sur une concentration donnée, n*p = 24 0,084 -0,084
 1,7% -1,7% $s_e = 0,04$

incertitude pondérée sur une concentration donnée: 0,048 -0,048
 0,96% -0,96% $s_e = 0,017$

Exemple d'étalonnage du plomb en ICP à 220,351 nm



BIBLIOGRAPHIE (pour l'annexe 1)

- [1] M. FEINBERG - La validation des méthodes d'analyse. Masson, 1996.
- [2] J.S. GARDEN, D.G. MITCHELL, W., N. MILLS - Anal Chem, 1980, **52**, 2310.
- [3] M. E. ZORN , R. D. GIBBONS, W.C. SONZOGNI - Anal Chem , 1997, **69**, 3069.
- [4] M. NEUILLY, CETAMA - Modélisation et estimation des erreurs de mesure. Technique et documentation, 1998.
- [5] EURACHEM/CITAC - Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd edition.

ANNEXE 2 EXEMPLE DE CALCUL D'INCERTITUDE SUR LES RÉSULTATS D'ANALYSE DE MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES DANS LES AÉROSOLS PRÉLEVÉS SUR FILTRES EN FIBRE DE QUARTZ

Remarques

- Le mode de calcul décrit ci-dessous peut très facilement être adapté pour les autres techniques analytiques dont l'incertitude sur le signal est proportionnelle à celui-ci (en dehors du point bas) et les prélèvements sur les supports autres que les filtres en fibre de quartz.
- On doit alors remplacer l'incertitude sur les filtres par celle sur les supports, l'incertitude sur l'étalon zéro par l'incertitude sur un étalon dont le signal sort légèrement du bruit de fond, si la technique ne permet pas de mesure au niveau zéro, et d'adapter la valeur de l'incertitude sur le volume de solution au mode opératoire utilisé, voire la supprimer si la technique n'impose pas de mise en solution.

1. LES PARAMÈTRES PRIS EN COMPTE

Les principales erreurs aléatoires lors de l'analyse des métaux et métalloïdes prélevés sur filtres en fibre de quartz sont :

1.1. LA VARIABILITÉ DE LA TENEUR DES FILTRES EN ÉLÉMENT CONSIDÉRÉ

On peut déterminer pour chaque lot de filtres utilisé la moyenne (C_F) et l'écart-type (s_F) de la concentration de l'élément dans les filtres vierges.

1.2. L'ERREUR SUR LE VOLUME DE SOLUTION OBTENU LORS DE LA MISE EN SOLUTION

Cette erreur dépend des pipettes et/ou de la verrerie utilisées.

On a déterminé que l'incertitude relative (coefficient de variation) s_r , sur le volume (v) était inférieure à 1 %.

C'est cette valeur qui est retenue pour le calcul d'incertitude.

1.3. L'ERREUR INSTRUMENTALE

Comme décrit au [chapitre 2 "Sources d'erreur dans le mesurage de l'exposition professionnelle"](#), on peut considérer deux composantes principales de cette erreur :

- une erreur constante dans la partie basse de la courbe,
- une erreur proportionnelle au signal pour le reste de celle-ci.

Ces erreurs elles-mêmes proviennent de deux sources : les erreurs d'étalonnage et les erreurs dues à l'instabilité de la mesure.

L'erreur d'étalonnage

- un écart-type s_e représentant l'incertitude liée à l'étalonnage peut être déterminé pour chaque échantillon selon la méthode décrite dans l'[annexe 1](#).
- l'écart-type s_{e0} correspond à l'incertitude sur l'étalonnage au point 0, calculée selon cette même méthode.

L'erreur liée à l'instabilité de la mesure (dérive instrumentale)

Cette erreur peut être évaluée grâce à ses deux composantes :

- une erreur liée au bruit de fond (représentée par l'écart-type s_{0t} des mesures d'un étalon bas ETA_0),
- une erreur proportionnelle au signal pour le reste de la courbe (représentée par l'écart-type relatif sr_{qct} sur les mesures d'un étalon de contrôle $ETA_{qc} > 10 \times s_0$ (limite de dosage instrumentale)).

Les écarts-type provenant de ces deux sources d'erreur peuvent être combinés comme suit :

$$s_0^2 = s_{e0}^2 + s_{0t}^2$$

avec s_{e0} : incertitude sur l'étalon zéro liée à l'étalonnage (voir [annexe 1](#)) et s_{0t} l'écart-type de répétabilité de la mesure

et

$$sr_{qc}^2 = (s_e/C_{qc})^2 + sr_{qct}^2$$

avec s_e : incertitude sur l'étalon de contrôle de concentration C_{qc} provenant de l'étalonnage et calculé selon la méthode décrite dans l'[annexe 1](#) et sr_{qct} l'écart-type relatif de répétabilité de la mesure.

En règle générale, lors de l'analyse de filtres en fibre de quartz les incertitudes liées à l'étalonnage sont négligeables devant les écarts-type de répétabilité de la mesure. Après avoir vérifié qu'on se trouve bien dans ce cas, on peut donc assimiler s_{0t} à s_0 et sr_{qct} à sr_{qc} pour toute la suite de cette annexe. Dans le cas contraire, il faut remplacer ces deux valeurs par les valeurs calculées au moyen des formules ci-dessus.

1.5. L'ERREUR SUR LE VOLUME D'AIR PRÉLEVÉ

Comme indiqué dans le paragraphe 2.4. "Incertitude composée", l'erreur relative sur le volume prélevé peut être estimée à environ 10 % (coefficient de variation de 5 %) en prenant en compte toutes les sources d'incertitude : durée du prélèvement, mesure du débit, fluctuation du débit (maintenues inférieures à 5 % comme il est exigé par la norme).

2. DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES NÉCESSAIRES AU CALCUL DE LA LIMITE DE DÉTECTION ET DE L'INCERTITUDE SUR LES RÉSULTATS

Si l'on utilise la méthode décrite dans la fiche 003 "Métaux métalloïdes", l'étalonnage est effectué avec reconstitution de matrice. L'analyse des filtres vierges permet donc ensuite de déterminer l'homogénéité des filtres, mais pas la concentration de l'élément (C_F) dans ceux-ci. La connaissance de cette concentration est inutile pour l'analyse, mais elle est souhaitable pour déterminer un éventuel problème (pollution d'un réactif par exemple) au moment de l'analyse d'une nouvelle série. La moyenne des n mesures de filtres vierges étant C_V , une mesure de la concentration de l'eau déionisée (C_{ED}) par rapport à la gamme d'étalonnage utilisée est suffisante pour évaluer cette concentration (avec correction du fond ou de l'absorption non spécifique si nécessaire $C_F = C_V - C_{ED}$).

(Attention, une correction insuffisante du fond en spectrométrie d'émission à plasma conduit à des valeurs erronées de la concentration de l'élément contenu dans le filtre vierge, même si les analyses des filtres prélevés ne sont pas obligatoirement affectés par cette erreur puisque l'étalonnage est réalisé dans cette même matrice).

La dispersion des n mesures de filtres vierges (s_v) provient de l'hétérogénéité des filtres d'une part et de l'incertitude sur la mesure de l'étalon zéro d'autre part.

$$s_v^2 = s_F^2 + s_0^2$$

On peut donc en déduire l'écart-type du lot de filtres :

$$s_F = \sqrt{(s_v^2 - s_0^2)}$$

Ce paramètre est utile essentiellement pour les éléments tels que l'aluminium ou le calcium, qui sont présents en quantité non négligeable dans les filtres en fibre de quartz, mais de façon suffisamment reproductible pour que leur analyse soit possible à des fins d'hygiène industrielle, vis-à-vis de valeurs limites relativement élevées. En effet, la limite de détection dépend de la variabilité du blanc et non pas directement de la valeur de celui-ci.

s_F est caractéristique de la dispersion d'un élément dans un lot de filtres. Il peut donc être déterminé une fois pour toutes pour un lot de filtres, en utilisant de préférence la technique la plus sensible utilisable par le laboratoire pour la détermination de cet élément. Cet écart-type sera ensuite recombinaison à celui de l'étalon zéro pour connaître l'écart-type du blanc de l'analyse.

$$s_B^2 = s_F^2 + s_0^2$$

s_B peut varier légèrement d'un jour à l'autre en fonction de réglages légèrement différents du spectrophotomètre, d'un changement de nébuliseur, ou être notablement différent en cas de l'utilisation d'une technique différente, d'un choix de raie d'émission différente pour pallier une interférence ou permettre la mesure de concentrations plus élevées que celles envisagées initialement.

2.1. 1^{er} CAS : CAS GÉNÉRAL

Pour les analyses effectuées le moins fréquemment, si le laboratoire n'a pas réalisé de contrôle préalable ou initial du lot de filtre (voir 2.2), le nombre de filtres témoins devra être supérieur ou égal à 6 lors de chaque série d'analyses

Tableau 1
Nombre de mesures nécessaires et paramètres de calculs déterminés pour chaque série de mesures, sans contrôle préalable ou initial

	Eau déionisée		ETA ₀		ETA _{qc}		Filtres vierges		Filtres témoins		Calculs à effectuer
	Nombre de mesures	Variable	Nombre de mesures	Variable	Nombre de mesures	Variable	Nombre de filtres	Variable	Nombre de filtres	Variable	
À chaque série d'analyses	≥ 1	C _{ED}	≥ 6	C ₀ s ₀	≥ 6	C _{qc} s _{rqc}	0		≥ 6	C _B s _B	C _F = C _B - C _{ED} s _F = √(s _B ² - s ₀ ²)

Remarque

Les n mesures des solutions ETA₀ et ETA_{qc} et des filtres vierges et/ou témoins sont réparties tout au long de la série d'analyses (selon le protocole décrit en annexe de la fiche 003 "Métaux et métalloïdes"), de façon à être représentatives de leur variabilité pendant la durée de cette série d'analyses.

2.2. 2^{ème} CAS : ANALYSES LES PLUS COURANTES

Pour les éléments analysés les plus couramment dans le laboratoire, en particulier si l'on dispose d'une technique d'analyse multi-élémentaire simultanée (par exemple spectrométrie d'émission à plasma ICP ou DCP) et qu'on est appelé à analyser souvent un certain nombre d'éléments, on peut effectuer un test d'homogénéité sur un lot de filtres, en analysant ces éléments sur $n \geq 10$ filtres vierges, et en déduire pour tous les éléments la moyenne (C_F) et l'écart-type (s_F) de la concentration. Cette opération constitue un **contrôle préalable** du lot de filtres (test de réception).

Ce contrôle peut également être réalisé au moment de l'analyse de la 1^{ère} série de prélèvements effectués sur des filtres issus de ce lot. Il s'agit alors d'un **contrôle initial**.

Tableau 2
Nombre de mesures nécessaires et paramètres de calculs déterminés pour chaque série de mesures, sans contrôle préalable ou initial

	Eau déionisée		ETA ₀		ETA _{qc}		Filtres vierges		Filtres témoins		Calculs à effectuer
	Nombre de mesures	Variabile	Nombre de mesures	Variabile	Nombre de mesures	Variabile	Nombre de filtres	Variabile	Nombre de filtres	Variabile	
Contrôle préalable	≥ 1	C _{ED}	≥ 10	C ₀ s ₀			≥ 10	C _v s _v	0		$C_F = C_v - C_{ED}$ $s_F = \sqrt{(s_v^2 - s_0^2)}$ $s_B = s_v$
Contrôle initial	≥ 1	C _{ED}	≥ 10	C ₀ s ₀	≥ 10	C _{qc} sr _{qc}	≥ 10	C _v s _v	≥ 3	C _B	$C_F = C_v - C_{ED}$ $s_F = \sqrt{(s_v^2 - s_0^2)}$ $s_B = s_v$
Analyses suivantes	≥ 1	C _{ED}	≥ 6	C ₀ s ₀	≥ 6	C _{qc} sr _{qc}	0		≥ 3	C _B	$s_B = \sqrt{(s_F^2 + s_0^2)}$

Remarque

Les n mesures des solutions ETA₀ et ETA_{qc} et des filtres vierges et/ou témoins sont réparties tout au long de la série d'analyses (selon le protocole décrit en annexe de la fiche 003 "Métaux métalloïdes"), de façon à être représentatives de leur variabilité pendant la durée de cette série d'analyses.

2.3. NOTE

Si s_0 et sr_{qc} n'ont pas été déterminés pendant l'analyse, les calculs d'incertitudes peuvent être effectués en se référant aux valeurs prédéfinies utilisées pour le protocole d'analyse.

Dans ce cas, s_0 sera considéré égal à la moitié de l'intervalle de confiance admis pour l'étalon zéro (IC₁) et sr_{qc} à la moitié du rapport de l'intervalle de confiance admis pour l'étalon de contrôle (IC₂) à la concentration de celui-ci.

Les calculs d'incertitude effectués avec ces valeurs donneront des incertitudes plus grandes que celles obtenues avec les valeurs mesurées.

3. CALCUL DE LA LIMITE DE DÉTECTION, DU RÉSULTAT ET DE L'INCERTITUDE SUR LE RÉSULTAT

3.1. CALCUL DU RÉSULTAT

La quantité de l'élément mesurée sur le filtre Q_F (en μg) est :

$$Q_F = (C_x \times d - C_B) \times v$$

avec C_x : concentration mesurée (en $\mu\text{g/mL}$) pour le filtre prélevé

d : facteur de dilution de la solution analysée

C_B : concentration moyenne (en $\mu\text{g/mL}$) des filtres témoins

v : volume de la solution (en mL)

Dans l'air la concentration C (en mg/m^3) de l'élément est :

$$C = \frac{Q_F}{V} = \frac{(C_x \times d - C_B) \times v}{V}$$

avec V : volume d'air prélevé en L

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection analytique est définie comme $3s_B$ (en $\mu\text{g/mL}$) (cf. chapitre 1 "Rappel de définition").

Elle prend ainsi en compte la variabilité de la teneur des filtres en l'élément considéré (s_F) et la variabilité de la mesure au point zéro (s_0), (toutes deux exprimées en $\mu\text{g/mL}$).

$$s_B = \sqrt{(s_F^2 + s_0^2)}$$

Remarque

Si dans un cas exceptionnel l'analyse d'une très faible concentration ne peut pas être effectuée sur la solution non-diluée, la limite de détection doit tenir compte du facteur de dilution. Dans ce cas, en négligeant l'incertitude sur la dilution, on a :

$$s_B = \sqrt{(s_F^2 + (d \times s_0)^2)}$$

avec d : facteur de dilution de la solution analysée

Sur le filtre, la limite de détection LD_F (en μg) est :

$$LD_F = 3 \times s_B \times v$$

avec s_B : écart-type de la concentration mesurée sur les filtres témoins (en $\mu\text{g/mL}$)

v : volume de la solution en mL

Dans l'air, la limite de détection LD_A (en mg/m^3) est :

$$LD_A = \frac{LD_F}{V} = \frac{3 \times s_B \times v}{V}$$

avec V : volume d'air prélevé en L

L'incertitude sur le volume ne joue pas de rôle pour une concentration au niveau du zéro.

3.3. INCERTITUDE SUR LE RÉSULTAT

Sur le filtre, l'incertitude sur la quantité d'élément mesurée I_F (en μg) est calculée en combinant les erreurs aléatoires répertoriées de la façon suivante :

$$I_F = k \times \sqrt{s_F^2 + (0,01 \times C_x \times d)^2 + s_0^2 + (sr_{qc} \times C_x \times d)^2} \times v = k \times \sqrt{s_B^2 + ((0,01)^2 + (sr_{qc})^2) \times (C_x \times d)^2} \times v$$

- avec s_F : écart-type (en $\mu\text{g/mL}$) calculé entre les filtres vierges
 C_x : concentration mesurée (en $\mu\text{g/mL}$) pour le filtre prélevé
 $(0,01 \times C_x)$: écart-type (en $\mu\text{g/mL}$) provenant de l'incertitude sur le volume v de la solution
(car $\frac{s_{x1}}{C_x} = \frac{s_v}{v} = sr_v = 0,01$)
 s_0 : écart-type (en $\mu\text{g/mL}$) des mesures de l'étalon bas ETA_0 correspondant au bruit de fond du signal
 $(sr_{qc} \times C_x)$: écart-type (en $\mu\text{g/mL}$) correspondant à l'incertitude sur la réponse de l'appareil, définie comme proportionnelle au signal
(avec $\frac{s_{x2}}{C_x} = sr_{qc}$)
 v : volume de la solution en mL
 d : coefficient de dilution
 k : facteur d'élargissement ($k = 2$ pour une probabilité d'environ 95 %)

Lorsque la concentration mesurée tend vers zéro, l'incertitude tend vers une constante :

$$I_{F0} = k \times \sqrt{(s_F^2 + s_0^2)} \times v = k \times s_B \times v$$

On retrouve bien l'intervalle de confiance défini par deux parallèles à la droite de réponse de la méthode.

Remarque

Cette valeur serait identique à la limite de détection, si le calcul de ces quantités se faisait pour la même probabilité, mais, ainsi qu'il est indiqué dans le chapitre "Rappel de définitions" (paragraphe 1.5) et pour se conformer aux règles édictées par l'IUPAC et reprises par les normes, on utilise plutôt $3 s_B$ pour le calcul de la limite de détection.

Par contre, si la concentration devient élevée vis-à-vis de s_0 et de s_F , l'incertitude tend vers

$$I_F = k \times \sqrt{(0,01 \times C_x \times d)^2 + (sr_{qc} \times C_x \times d)^2} \times v = \left(k \times \sqrt{(0,01)^2 + (sr_{qc})^2} \right) \times v \times C_x \times d$$

On retrouve bien l'intervalle de confiance défini par deux droites concourantes en l'origine et situées de part et d'autre de la droite de réponse de la méthode.

Dans l'air, l'incertitude sur le volume d'air s'ajoute à l'incertitude sur l'analyse.

L'incertitude sur l'analyse rapportée à la concentration dans l'air est : $\left(\frac{I_F}{V} \right)$,

ce qui correspond à un écart-type de $\left(\frac{I_F}{k \times V} \right)$ et à une variance de $\left(\frac{I_F}{k \times V} \right)^2$.

L'incertitude sur le volume d'air prélevé rapportée à la concentration dans l'air est de 10 %,

soit $(0,1 \times C)$, ce qui correspond à un écart-type de $\left(\frac{(0,1 \times C)}{k} \right)$ et à une variance de $\left(\frac{(0,1 \times C)}{k} \right)^2$.

En considérant que ces variables suivent une loi normale, la variance composée pour le prélèvement est de :

$$\left(\frac{I_F}{k \times V}\right)^2 + \left(\frac{(0,1 \times C)}{k}\right)^2$$

L'incertitude I_A (en mg/m^3) est donc calculée ainsi :

$$I_A = k \times \sqrt{\left(\frac{I_F}{k \times V}\right)^2 + \left(\frac{(0,1 \times C)}{k}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{I_F}{V}\right)^2 + (0,1 \times C)^2}$$

- avec I_F : incertitude sur le filtre (en μg) calculée selon l'équation ci-dessus
 V : volume d'air prélevé en L
 C : concentration de l'élément dans l'air (en mg/m^3)
 $(0,1 \times C)$: incertitude (en mg/m^3) sur la concentration de l'élément dans l'air provenant de l'incertitude sur le volume d'air V
 k : facteur d'élargissement ($k = 2$ pour une probabilité d'environ 95 %)

4. EXPRESSION DES RÉSULTATS

4.1. RÉSULTATS

On calcule C , I_A et LD_A pour chaque prélèvement effectué :

- si $C + I_A < LD_A$, on rend $< LD_A$,
- si $C + I_A \geq LD_A$ et $C < LD_A$, on rend $< C + I_A$,
- si $C > LD_A$, on rend $C \pm I_A$.

4.2. RÈGLES DE TRONCATURE - CHIFFRES SIGNIFICATIFS

Que ce soit dans l'air ou sur le filtre, l'incertitude et la limite de détection sont rendus avec deux chiffres significatifs.

La position de ce 2^e chiffre indique la position de l'arrondi pour le résultat en quantité sur le filtre ou en concentration dans l'air.

Par exemple, pour une valeur de 1374,29 :

- si l'incertitude est de 0,12, la valeur arrondie sera 1374,29,
- si l'incertitude est de 1,2, la valeur arrondie sera 1374,3,
- si l'incertitude est de 12, la valeur arrondie sera 1374,
- si l'incertitude est de 120, la valeur arrondie sera 1370.

5. EXEMPLES DE RÉSULTATS D'ANALYSE D'ALUMINIUM ET DE PLOMB PRÉLEVÉS SUR FILTRES EN FIBRE DE QUARTZ.

Pour cet exemple, les paramètres de calcul utilisés ont des valeurs réelles, mais les volumes d'air, de solution et les concentrations des solutions sont des valeurs théoriques.

L'écart-type de l'analyse d'aluminium sur les filtres en fibre de quartz utilisé est un écart-type inter-lots (entre des filtres de lots différents), de façon à ce que cet exemple soit nettement différent de celui du plomb. En fait, l'écart-type intra-lot (entre des filtres du même lot) mesuré le même jour avec le même appareil est de 0,16 µg/mL.

5.1. PARAMÈTRES DE CALCUL

		Pb	Al
C _F	en µg/mL	0,000	7,52
C _B	en µg/mL	0,000	0,00
s _B	en µg/mL	0,005	1,07
s ₀	en µg/mL	0,008	0,16
s _F	en µg/mL	0,000	1,05
s _{r_{QC}}	en %	0,4	1,3

5.2. DONNÉES ET RÉSULTATS

Pour le plomb

Volume d'air V en L	Volume v en mL solution	Facteur de dilution d	Pb		
			C _x en µg/mL	Q _F en µg/filtre	C en mg/m ³
240	15	1	0,01	< 0,39	< 0,0016
240	15	1	0,020	< 0,54	< 0,0023
240	15	1	0,1	1,50 ± 0,24	0,0063 ± 0,0012
240	15	1	1	15,00 ± 0,40	0,0625 ± 0,0065
240	15	1	5	75,0 ± 1,6	0,313 ± 0,032
240	15	1	2,5	37,50 ± 0,85	0,156 ± 0,016
240	15	10	2,5	375,0 ± 8,1	1,56 ± 0,16
100	15	1	2,5	37,50 ± 0,85	0,375 ± 0,038

Pour l'aluminium

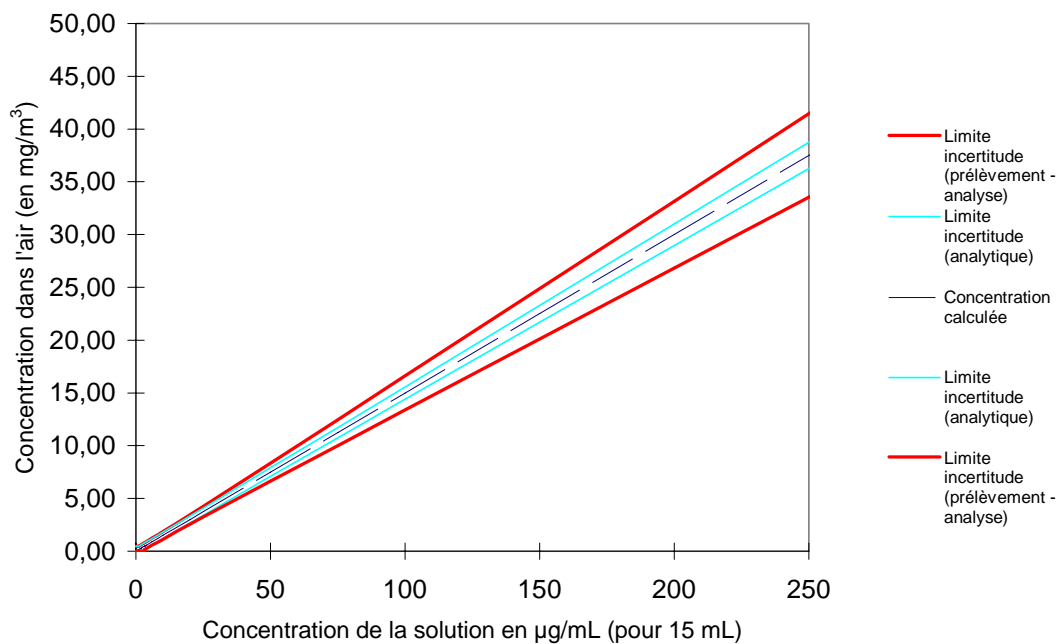
Volume d'air V en L	Volume v en mL solution	Facteur de dilution d	Al		
			C _x en µg/mL	Q _F en µg/filtre	C en mg/m ³
240	15	1	0,05	< 48	< 0,20
240	15	1	1	< 48	< 0,20
240	15	1	3	< 77	< 0,32
240	15	1	5	75 ± 32	0,31 ± 0,14
240	15	1	20	300 ± 33	1,25 ± 0,19
240	15	1	50	750 ± 40	3,13 ± 0,35
240	15	10	50	7500 ± 240	31,3 ± 3,3
100	15	1	50	750 ± 40	7,50 ± 0,85

Les graphiques 1 et 2 suivants montrent les limites de l'intervalle de confiance des résultats rendus sur un large domaine (cf. [graphique 1](#)) et vers le bas de la courbe (cf. [graphique 2](#)) dans le cas de l'aluminium.

On a ajouté, à titre indicatif, les limites de l'intervalle de confiance analytique calculé sans tenir compte de l'incertitude sur le volume d'air prélevé.

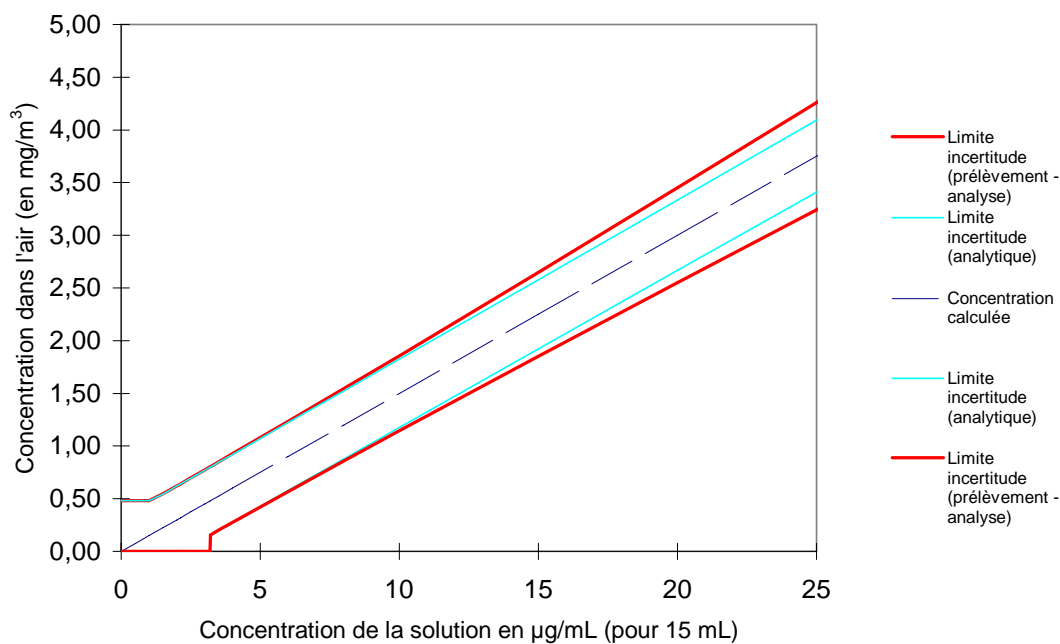
Graphique 1

Intervalle de confiance sur les résultats de l'analyse de l'aluminium dans l'air pour un prélèvement théorique de 100 L d'air



Graphique 2

Intervalle de confiance sur les résultats de l'analyse de l'aluminium dans l'air pour un prélèvement théorique de 100 L d'air



ANNEXE 3 ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE SUR LA CONCENTRATION ATMOSPHÉRIQUE D'UN POLLUANT. EXEMPLE DU TRICHLORURE D'AZOTE

PRINCIPE

Les concentrations de chloramines dans l'atmosphère sont mesurées à l'aide d'une méthode de prélèvement et de dosage développée par l'INRS [1]. En résumé, l'air ambiant est aspiré au travers d'un ensemble de supports à l'aide d'une pompe d'échantillonnage d'air dont le débit est maintenu à $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\pm 5 \%$).

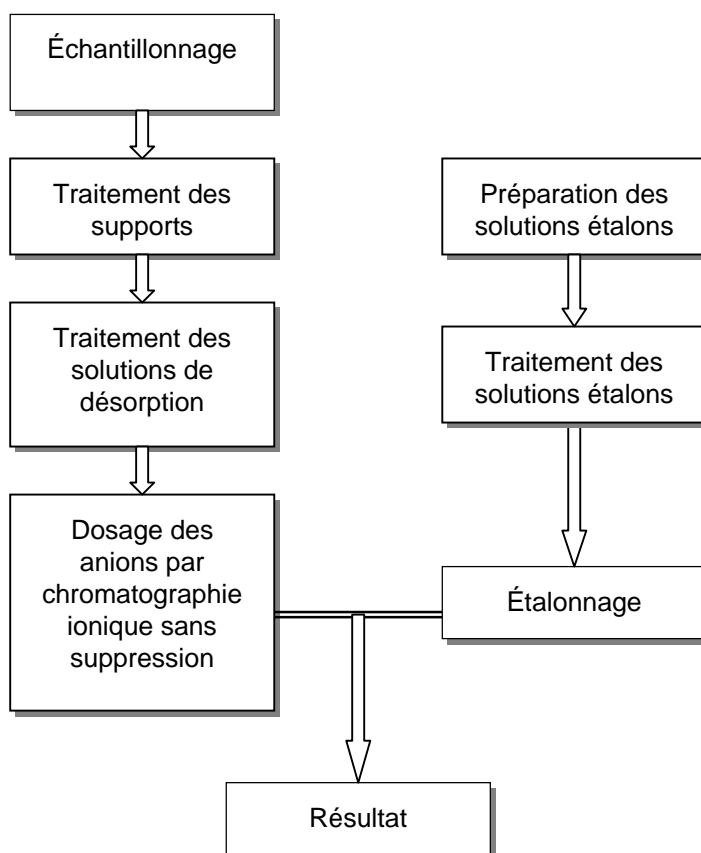
L'échantillonneur est composé successivement d'un tube de gel de silice imprégné d'acide sulfamique qui retient les composés chlorés (acide hypochloreux, chlore, mono et dichloramine) et de deux filtres imprégnés d'une solution aqueuse de trioxyde de diarsenic, de carbonate de sodium et de glycérol sur lesquels est piégé le trichlorure d'azote.

La méthode est sélective et permet donc le dosage spécifique du trichlorure d'azote.

Après traitement des filtres (désorption dans 10 mL d'eau, traitement de la solution sur une résine échangeuse de cations afin d'en abaisser le pH), les anions (chlorures) sont quantifiés par chromatographie ionique sans suppression.

Pour le mode opératoire détaillé voir la [fiche 007 "Trichlorure d'azote et autres composés chlorés"](#). La grandeur mesurée par la méthode est la concentration atmosphérique de trichlorure d'azote (en mg/m^3).

Les différentes étapes de la méthode analytique sont décrites dans l'organigramme ci-dessous :



OPÉRATIONS AFFECTANT L'INCERTITUDE POUR CHAQUE ÉTAPE

Échantillonnage

Le débit initial Q_i et le débit final Q_f de la pompe d'échantillonnage d'air sont déterminés en effectuant plusieurs mesures successives du débit à l'aide d'un débitmètre vérifié.

En considérant une dérive linéaire du débit de la pompe d'échantillonnage, le débit moyen, Q_m , est la moyenne des débits initiaux et finaux.

Les heures initiale et finale du prélèvement sont relevées sur une montre radio-télécommandée.

Traitement des supports

Les filtres imprégnés d'une solution aqueuse de trioxyde de diarsenic, de carbonate de sodium et de glycérol sont désorbés avec 10 ml d'eau ; ce volume est distribué avec une pipette deux traits.

L'efficacité du support vis à vis du trichlorure d'azote a été déterminée par ailleurs et est supérieur à 95 % [2].

Les essais de conservation des supports à température ambiante et à l'abri de la lumière montrent un recouvrement supérieur à 98 % dans les 30 jours suivant le prélèvement [3].

Mode d'étalonnage

C'est un étalonnage externe ; la solution mère de chlorures est réalisée par dissolution dans l'eau d'une masse de chlorure de sodium ; les six points de la gamme d'étalonnage sont réalisés par dilution de la solution mère dans des blancs.

Ces solutions, basiques, injectées en chromatographie ionique sans suppression causent des déséquilibres entre les différentes espèces en solution aussi bien dans l'éluant que sur la colonne analytique et rendent impossible le dosage des chlorures recherchés. Préalablement à l'analyse, il est donc nécessaire de traiter une partie aliquote de chacune des solutions sur une résine échangeuse de cations sous forme H^+ de façon à en abaisser le pH.

La droite de régression estimée est le droite des moindres carrés ; l'équation de cette droite est utilisée pour déterminer la concentration de chlorures dans les solutions de désorption traitées.

Dosage des anions par chromatographie ionique sans suppression

Préalablement à l'analyse, il est nécessaire de traiter une partie aliquote des solutions de désorption sur une résine échangeuse de cations sous forme H^+ de façon à en abaisser le pH.

Les chlorures présents dans les solutions de désorption traitées sont ensuite quantifiés par chromatographie ionique sans suppression.

Expression du résultat

Le résultat est calculé en tenant compte du facteur de conversion masse de chlorures/masse de trichlorure d'azote.

Il est exprimé en mg/m^3 d'air.

Grandeur mesurée

La concentration atmosphérique de trichlorure d'azote C, en mg/m³, est donnée par :

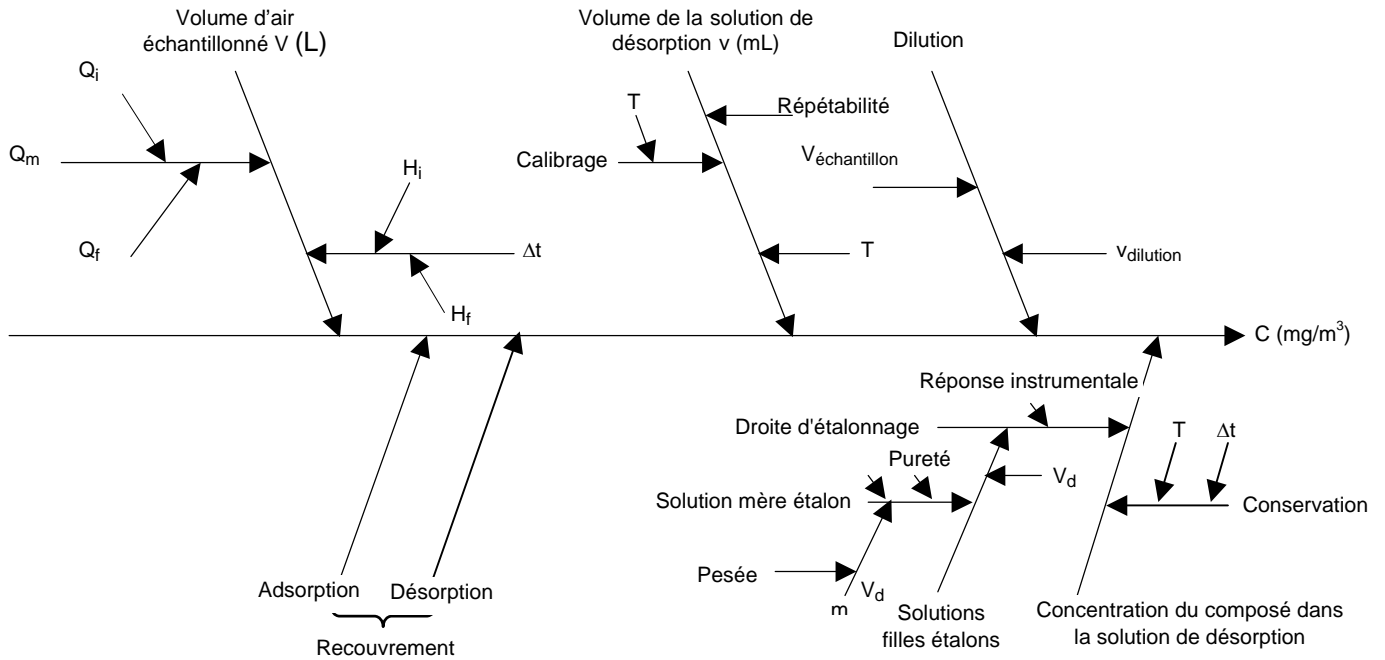
$$C = \frac{m}{V} \cdot \frac{1}{K_T} \cdot \frac{1}{J} \cdot f = (m_E - m_{\text{Blancs}}) \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{K_T} \cdot \frac{1}{J} \cdot f = \left((C_E \cdot d \cdot v) - \left(\frac{\sum_{i=1}^n C_{\text{Blanc}i}}{n} \cdot v \right) \right) \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{K_T} \cdot \frac{1}{J} \cdot f$$
$$C = \left((C_E \cdot d \cdot v) - \left(\frac{\sum_{i=1}^n C_{\text{Blanc}i}}{n} \cdot v \right) \right) \cdot \frac{1}{Q_m \cdot \Delta t \cdot \frac{1}{1000}} \cdot \frac{1}{K_T} \cdot \frac{1}{J} \cdot f$$
$$C = \left((C_E \cdot d \cdot v) - \left(\frac{\sum_{i=1}^n C_{\text{Blanc}i}}{n} \cdot v \right) \right) \cdot \frac{1}{\left(\frac{(Q_i + Q_f)}{2} \right) \cdot (H_f - H_i) \cdot \frac{1}{1000}} \cdot \frac{1}{K_T} \cdot \frac{1}{J} \cdot f$$

- avec m : masse de chlorures dans l'échantillon corrigée des "blancs" (en µg)
V : volume d'air échantillonné (en L)
K_T : coefficient d'adsorption - désorption du trichlorure d'azote
J : coefficient de conservation
m_E : masse de chlorures dans l'échantillon (en µg)
m_{blancs} : masse moyenne de chlorures dans les "blancs" (en µg)
C_E : concentration de chlorures dans la solution de désorption (en µg/mL)
v : volume de la solution de désorption (en mL)
d : facteur de dilution éventuel
m_{blanc*i*} : concentration de chlorures dans la solution de désorption du "blanc" i (en µg/mL)
n : nombre de "blancs"
Q_m : débit moyen de la pompe de prélèvement (en mL/min)
+t : durée du prélèvement (en min)
Q_i : débit initial de la pompe de prélèvement (en mL/min)
Q_f : débit final de la pompe de prélèvement (en mL/min)
H_i : heure initiale du prélèvement
H_f : heure finale du prélèvement
f : facteur de conversion masse de chlorures/masse de trichlorure d'azote

Sources d'incertitude

Les différentes sources d'incertitude sont représentées dans le diagramme général (figure 1 ci-dessous).

Figure 1
Sources d'incertitudes dans la détermination de la concentration atmosphérique



ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE SUR LA CONCENTRATION ATMOSPHÉRIQUE DE TRICHLORURE D'AZOTE

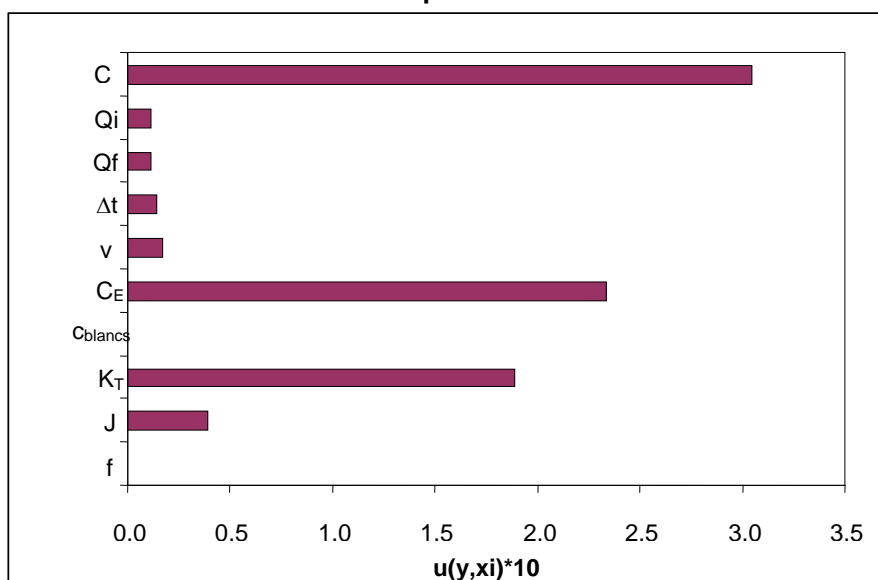
Exemple de calcul

Description	x	Valeur x	u(x)	u(x)/x
Concentration de chlorures dans la solution de désorption traitée	C _E	5,8 µg/mL	0,4 µg/mL	0,068
Concentration moyenne de chlorures dans les blancs traités	C _{Blancs}	< 1 µg/mL		
Volume de la solution de désorption	v	10,00 mL	0,05 mL	0,0050
Facteur de dilution	d	1*	0	0
Coefficient d'adsorption - désorption (Efficacité du support)	K _T	1	0,0289	0,029
Coefficient J (Conservation)	J	1	0,0115	0,012
Facteur de conversion masse de chlorures/masse de trichloramine	f	1,13169	0,00005	0,00004
Débit initial de la pompe d'échantillonnage d'air	Q _i	1 013 mL/min	7 mL/min	0,007
Débit final de la pompe d'échantillonnage d'air	Q _f	1 008 mL/min	7 mL/min	0,007
Heure initiale du prélèvement	H _i	13:27:00		
Heure finale du prélèvement	H _f	16:38:00		
Durée du prélèvement	Δt	191 min	0,8 min	0,004
Concentration atmosphérique de trichlorure d'azote	C	0,34 mg/m ³	0,026 mg/m ³	0,076

* Il n'y a pas eu de dilution de la solution de désorption dans cet exemple

** f = 120,366/106,359

Visualisation des composantes de l'incertitude

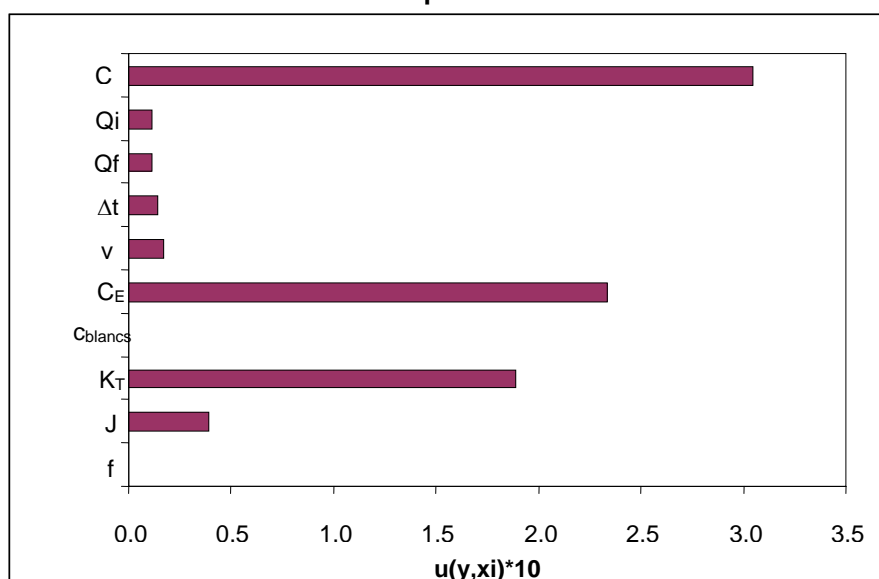


Les valeurs $u(y, x_i) = \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right) \cdot u(x_i)$ proviennent de la feuille de calcul des incertitudes présentée page suivante.

Feuille de calcul des incertitudes

		c_E ($\mu\text{g/ml}$)	c_{Blancs} ($\mu\text{g/ml}$)	v (ml)	K_T	Q_i (mL/min)	Q_f (mL/min)	Δ_t (min)	f	J
	Valeur	5,82517040	< 1	10,00	1	1012,7	1008,2	191	1,13169	1
	$u(x)$	0,39868042		0,050275928	0,028867513	6,764214794	6,73385968	0,816496581	0,00005	0,01154701
c_E ($\mu\text{g/ml}$)	5,82517040	6,22385082	5,82517040	5,82517040	5,82517040	5,825170404	5,825170404	5,825170404	5,825170404	5,825170404
c_{Blancs} ($\mu\text{g/ml}$)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
v (ml)	10,00	10,00	10,00	10,0522759	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
K_T	1	1	1	1	1,0288675	1	1	1	1	1
Q_i (ml/min)	1012,7	1012,7	1012,7	1012,7	1012,7	1019,464215	1012,7	1012,7	1012,7	1012,70
Q_f (ml/min)	1008,2	1008,2	1008,2	1008,2	1008,2	1008,2	1014,9338597	1008,2	1008,2	1008,20
Δ_t (min)	191	191	191	191	191	191	191	191,8164966	191	191
f	1,13169	1,13169	1,13169	1,13169	1,13169	1,13169	1,13169	1,13169	1,13174	1,13169
J	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,01155
c_{NC13} (mg/m^3)	0,34164476	0,36502727	0,34164476	0,34336207	0,35150720	0,34050505	0,34051015	0,34019050	0,34165986	0,34558974
$u(y_2x_i) \cdot 10^2$		2,33825051		0,17173073	0,98624348	-0,11397146	-0,11346170	-0,14542638	0,00150945	0,39449739
$u(y)^2, u(y_2x_i)^2 \cdot 10^4$	6,67222543	5,467415432		0,029491443	0,972676198	0,01298949	0,012873558	0,02114883	0,00000228	0,15562819
$u(\text{NC13}) \cdot 10^2$	2,58306512									

Visualisation des composantes de l'incertitude



BIBLIOGRAPHIE (pour l'annexe 3)

- [1] HÉRY M., HECHT G., GERBER J.M., GENDRE J.C., HUBERT G., REBUFFAUD J.-
Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools. The Annals of
Occupational Hygiene, 1995, 39(4), pp 427-439;
- [2] GERBER J.M. - Mise au point d'un système d'échantillonnage permettant de différencier le tri-
chlorure d'azote des autres composés chlorés. Chimie Info n° 57 - 10/97.
- [3] METROPOL - Fiche 007 Trichlorure d'azote et autres composés chlorés.
- [4] Norme NF ENV 13005. Août 1999 - Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure.
- [5] EURACHEM/CITAC Guide - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Second
Edition (QUAM:2000.P1).
- [6] Michèle NEUJILLY et CETAMA - Commission d'Établissement des Méthodes d'Analyse du
Commissariat à l'Énergie Atomique. Modélisation et estimation des erreurs de mesure - 2^e
édition TECHnique & DOCumentation - 1998.

HISTORIQUE

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version	Paragraphes concernés
G	6/06/2003	Dernière mise à jour	
G/V01	15/09/2005	<p>Nouvelle présentation</p> <p>Nouveau paragraphe relatif aux incertitudes de types A et B</p> <p>Nouvelle annexe relative aux incertitudes d'étalonnage liées à la droite des moindres carrés (avec et sans pondération)</p> <p>Nouvelle annexe décrivant une démarche complète de recherche des facteurs d'incertitudes avec exemple</p> <p>Nombreuses modifications de détail (typographiques ou de syntaxe)</p>	<p>Nouveau § 1.3</p> <p>Nouvelle annexe 1</p> <p>Nouvelle annexe 3</p> <p>Tous</p>