

RAPPORT D'ETUDE

Bilan sur les incertitudes et les zêta-scores

Ce document est diffusé à titre informatif et est basé sur des résultats et observations d'essais interlaboratoires d'A.G.L.A.E.

Décembre 2016

Rédacteur : Ronan Charpentier

Association AGLAE
Parc des Pyramides
427 rue des Bourreliers
59320 Hallennes lez Haubourdin
☎ +33 (0)3 20 16 91 40
contact@association-aglae.fr
www.association-aglae.fr



RESUME

Lors de nos essais interlaboratoires en physico-chimie les participants ont la possibilité de faire évaluer leurs incertitudes de mesure. Nous avons étudié le pourcentage de laboratoires qui ont rendu des incertitudes, les incertitudes rendues et le pourcentage d'incertitudes qui ont été sous-estimées. Cette étude a été effectuée en fonction du type de paramètre et de la nature de l'échantillon analysé. Nous avons également examiné l'évolution des données entre 2013 et 2015.

Nous avons pu relier des incertitudes caractéristiques à des familles de paramètres :

Famille	Incertitude relative élargie médiane (k=2)
Chimie de base	10%
Métaux	14%
Organiques	30%
Indices	20%
Mesures physiques	5%

Nous avons également observé que la nature de l'échantillon pouvait avoir une influence sur l'incertitude, notamment pour les métaux. Pour ces paramètres les incertitudes rendues par les laboratoires ainsi que le pourcentage d'incertitudes sous estimées sont plus faibles sur eaux propres que sur eaux résiduelles et sur matrices solides.

Il y a eu peu d'évolution entre 2013 et 2015. Le pourcentage de laboratoires qui accompagne leurs résultats était déjà élevé en 2013 et a augmenté légèrement en 2014 et 2015. Les incertitudes rendues par les laboratoires ont légèrement augmenté avec pour conséquence logique une légère diminution du nombre d'incertitudes sous-estimées.

SOMMAIRE

1.	INTRODUCTION.....	5
2.	MISE EN PLACE DE L'ETUDE.....	5
2.1.	Présentation des données	5
2.2.	Présentation des familles de paramètres et des matrices	5
3.	ETUDE DES POURCENTAGES DE RESULTATS RENDUS AVEC UNE INCERTITUDE.....	6
3.1.	Pourcentage de résultats rendus avec une incertitude par type de paramètre	6
3.2.	Pourcentage de résultats rendus avec une incertitude par famille de paramètres et type de matrices ..	11
3.3.	Evolution du pourcentage de résultats rendus avec une incertitude depuis 2013.....	13
4.	ETUDE DE L'INCERTITUDE MEDIANE DES LABORATOIRES	14
4.1.	Incetitude en fonction de la famille de paramètres.....	15
4.2.	Incetitude en fonction de la famille de paramètres et de la matrice	22
4.3.	Evolution des incertitudes rendues depuis 2013	23
5.	ETUDE DES INCERTITUDES SOUS-ESTIMEES	24
5.1.	Pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction du type de paramètre.....	25
5.2.	Pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction du CVR% et du type de paramètre	26
5.3.	Pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction de la matrice et de la famille de paramètre	29
5.4.	Evolution du pourcentage d'incertitudes sous-estimées médian depuis 2013	31
6.	SYNTHESE ET CONCLUSION	33
A.1.	Zêta-score	36
A.2.	Boîte à moustaches	37
A.3.	Courbe de densité de Kernel	38

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude par famille de paramètres	7
Figure 2 : boîte à moustaches des pourcentages d'incertitudes rendues pour les métaux.....	8
Figure 3 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude pour la chimie de base.....	9
Figure 4 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude pour les organiques	9
Figure 5 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude pour les indices.....	10
Figure 6 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude pour les mesures physiques.....	10
Figure 7 : pourcentages médians de résultats rendus avec une incertitude pour chaque famille de paramètres et pour chaque matrice	11
Figure 8 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude par matrice pour les métaux.....	12
Figure 9 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude par matrice pour les organiques...	13
Figure 10 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude année par année	13
Figure 11 : évolution des pourcentages d'incertitudes entre 2013 et 2015 par famille de paramètres.....	14
Figure 12 : Graphique de densité de Kernel des incertitudes médianes (k=2)	15
Figure 13 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies par famille de paramètres	16
Figure 14 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies pour les organiques	16
Figure 15 : diagramme en bâtons des incertitudes relatives élargies médianes classées par ordre croissant pour les organiques.....	17
Figure 16 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies pour les indices.....	18
Figure 17 : diagramme en bâtons des incertitudes relatives élargies médianes classées par ordre croissant pour les indices..	18
Figure 18 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies médiane pour la chimie de base	18
Figure 19 : diagramme en bâtons des incertitudes relatives élargies médianes classées par ordre croissant pour la chimie de base	19



Figure 20 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies médianes pour les métaux	20
Figure 21 : diagramme en bâtons des incertitudes relatives élargies classées par ordre croissant pour les métaux	20
Figure 22 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies pour les mesures physiques	21
Figure 23 : diagramme en bâtons des incertitudes relatives élargies classées par ordre croissant pour les mesures physiques	21
Figure 25 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies par matrice pour les métaux	22
Figure 26 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies par matrice pour les organiques	23
Figure 27 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies de 2013 à 2015	23
Figure 28 : évolution des incertitudes relatives élargies (k=2) entre 2013 et 2015 par famille de paramètres	24
Figure 29 : Graphique de densité de Kernel des pourcentages d'incertitudes sous-estimées	24
Figure 30 : diagramme en bâtons du pourcentage d'incertitudes sous-estimées médian par famille de paramètres	25
Figure 31 : boîte à moustaches du pourcentage d'incertitudes sous-estimées par famille de paramètres	26
Figure 32 : graphique de répartition du pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction de CVR	26
Figure 33 : graphique de répartition du pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction de CVR par famille de paramètres	27
Figure 34 : graphiques de répartition du pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction de CVR pour les organiques et la chimie de base	27
Figure 35 : graphiques de répartition du pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction de CVR pour les métaux, les indices et les mesures physiques	28
Figure 36 : diagramme en bâtons pourcentages d'incertitudes sous-estimées médians par famille de paramètres et par matrice	29
Figure 37 : boîte à moustaches du pourcentage d'incertitudes sous-estimées par matrice pour l'indice hydrocarbures totaux	29
Figure 37 : boîte à moustaches du pourcentage d'incertitudes sous-estimées par matrice pour les métaux	30
Figure 39 : boîte à moustaches du pourcentage d'incertitudes sous-estimées par matrice pour les organiques.....	31
Figure 40 : boîte à moustaches du pourcentage d'incertitudes sous-estimées par année.....	32
Figure 41 : évolution des % d'incertitudes sous-estimées médian entre 2013 et 2015 par famille de paramètres.....	32

1. INTRODUCTION

Depuis 2012, les laboratoires participants ont la possibilité lors de nos essais interlaboratoires « physico-chimie » de rendre leurs résultats d'analyses accompagnés d'une incertitude, qui est évaluée grâce au calcul d'un zêta-score (pour plus d'information sur le zêta-score voir annexe A1).

Le présent document dresse un premier bilan des incertitudes rendues et de leur évaluation. Ce bilan a été effectué en fonction du type de paramètre et du type de matrice. Nous avons également étudié l'évolution des données de 2013 à mi-2015.

2. MISE EN PLACE DE L'ETUDE

2.1. Présentation des données

Les données exploitées sont les statistiques recueillies de 2013 à mi-2015 lors de nos essais « physico-chimie ». Pour chaque paramètre mis en œuvre pour lequel les laboratoires avaient la possibilité de faire évaluer leurs incertitudes de mesure, nous avons recueilli :

- le pourcentage de résultats rendus avec une incertitude ;
- l'incertitude médiane rendue par les laboratoires ;
- le pourcentage d'incertitudes sous-estimées (zêta-scores $> |2,00|$).

Cela représente au total 2 965 séries de données recueillies lors de 273 essais interlaboratoires regroupant en moyenne une quarantaine de laboratoires participants. A noter que nous n'avons pas pris en compte les données de 2012, première année où les participants ont pu rendre des incertitudes de mesure.

2.2. Présentation des familles de paramètres et des matrices

Les paramètres étudiés ont été regroupés comme suit en famille de paramètres :

Famille de paramètres	Paramètres regroupés
Chimie de base	Anions, Cations, Chlore libre et total, Couleur, TAC, TA, TH, COT, COD, NTK, DCO, COD/COT, DBO ₅
Indices	Indices permanganate, agents de surface anioniques, phénol, cyanures totaux, cyanures libres, hydrocarbures totaux
Métaux	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cr ⁺⁶ , Cu, Fe, Gd, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Somme (Cr+Cu+Ni+Zn)
Organiques	Alkylphénols, acide chloroacétique, AOX, biphenyle, bisphénol A, chloroalcanes C ₁₀ -C ₁₃ , Chloroanilines, Chlorobenzènes, Chlorobenzènes légers, Chlorophénols, Chlorophylle a, Chlorotoluènes, COHV, Perfluorés, DEHP, BTX, Diphényléthers bromés, épichlorhydrine, Ethoxylates d'alkylphénols, HAP, Microcystines, Nitro-aromatiques, Organostanniques, Pesticides (organochlorés, organophosphorés, triazines, etc.), PCB, substances médicamenteuses (diclofénac, ibuprofène, etc.)
Mesures physiques	pH, salinité, turbidité, MEST, conductivité, O ₂ dissous, potentiel redox, perte au feu à 550°C, fraction soluble, matière sèche, résidu sec à 105°C, résidu sec à 180°C, résidu sec de l'éluat

Les types de matrices suivants ont été mis en œuvre lors des essais interlaboratoires :

Matrice	Type de matrice	Famille de paramètres mise en œuvre
Matrices solides	Boues, sols, sédiments, déchets	Chimie de base, métaux, organiques, mesures physiques
Eaux naturelles	Eaux de surface éventuellement décantées, filtrées ou diluées	Chimie de base, indices, organiques
Eaux propres	Eaux limpides (eaux de distribution publique, eaux embouteillées, eaux de surfaces décantées et/ou filtrées)	Chimie de base, métaux, organiques, mesures physiques
Eaux résiduaires	Eaux résiduaires éventuellement filtrées ou décantées de type industrielles ou urbaines	Chimie de base, métaux, organiques, indices, mesures physiques
Eaux salines et saumâtres	Eaux prélevées (pas d'eaux synthétiques)	Chimie de base, mesures physiques

3. ETUDE DES POURCENTAGES DE RESULTATS RENDUS AVEC UNE INCERTITUDE

Lors de chaque essai, nous calculons le pourcentage de résultat rendus avec une incertitude de mesure. Ce pourcentage peut illustrer l'état d'avancement des laboratoires dans l'estimation des incertitudes de mesure. Nous avons étudié ce pourcentage en fonction du type de paramètre mis en œuvre et du type de matrice analysée. Nous avons également prêté une attention particulière à son évolution depuis 2013.

En moyenne, environ 80% des résultats sont rendus avec une incertitude de mesure. Ce pourcentage varie en fonction du type de paramètre mis en œuvre.

3.1. Pourcentage de résultats rendus avec une incertitude par type de paramètre

Le tableau ci-dessous regroupe les pourcentages médians de laboratoires rendant des résultats avec une incertitude en fonction du type de paramètre mis en œuvre.

Famille de paramètres	% de laboratoires qui ont rendu des résultats avec une incertitude
	Médiane
Chimie de base	70%
Indices	77%
Métaux	75%
Organiques	82%
Physique	64%

Le graphique ci-dessous représente les pourcentages résultats rendus avec une incertitude pour chaque famille de paramètres sous forme de boîtes à moustache (pour plus d'information sur l'interprétation de ce type de graphique voir l'annexe A3 « Outils statistiques »).

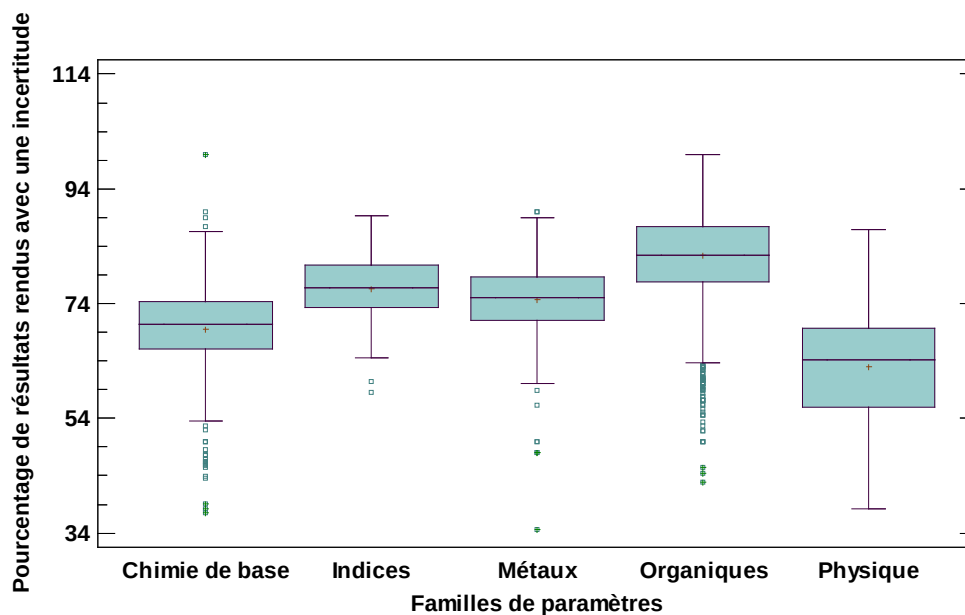


Figure 1 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude par famille de paramètres

On observe des écarts significatifs entre chaque famille de paramètres. Les paramètres *a priori* les plus simples à mettre en œuvre (et les plus simples en ce qui concerne l'estimation de l'incertitude de mesure) sont paradoxalement ceux pour lesquels les laboratoires rendent le moins d'incertitude (64% pour les mesures physiques et 70% pour la chimie de base alors que pour les micropolluants organiques ce pourcentage monte à 82%).

Il apparaît également qu'il y a de grandes variations au sein de chaque famille de paramètres comme le montrent les boîtes à moustaches détaillées par famille.

Pour les métaux (voir graphique ci-après), il y a un paramètre en particulier pour lequel le pourcentage de résultats rendus avec une incertitude est nettement plus faible ; il s'agit de la somme Cr+Cu+Ni+Zn. Rappelons que l'incertitude sur la somme de paramètres peut être facilement calculée à partir de la loi de propagation de l'incertitude.

$$u(Cr + Cu + Ni + Zn) = \sqrt{u^2(Cr) + u^2(Cu) + u^2(Ni) + u^2(Zn)}$$

où $u(X)$ est l'incertitude-type associée à la mesure de X (les mesures de Cr, Cu, Ni et Zn sont considérées comme indépendantes).

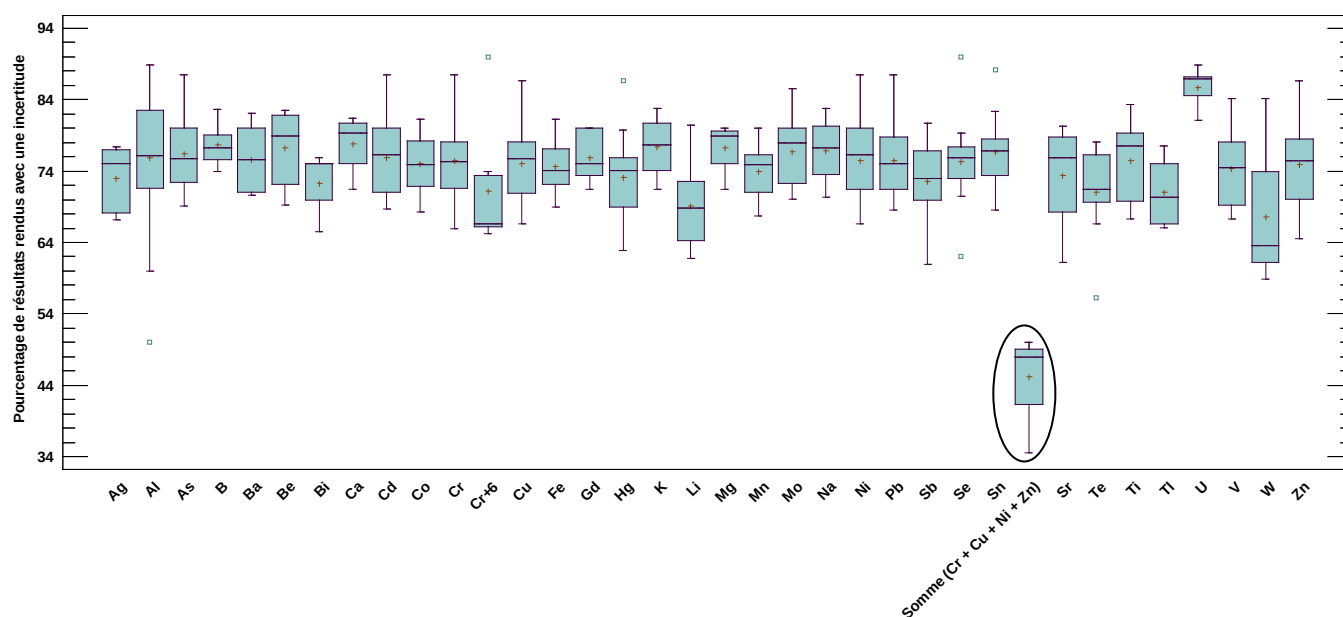


Figure 2 : boîte à moustaches des pourcentages d'incertitudes rendues pour les métaux

Pour la famille « Chimie de base », on peut noter des pourcentages plus faibles pour la couleur et l'acide isocyanurique. A l'inverse pour ClO_4^- le pourcentage de résultats rendus avec une incertitude est plus élevé.

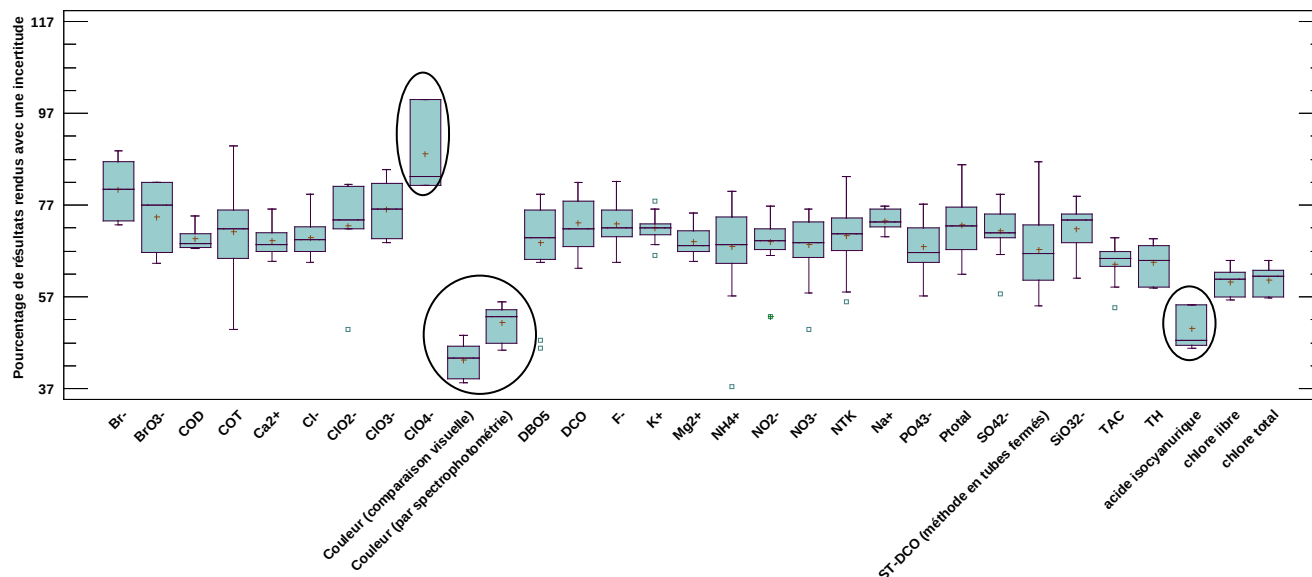


Figure 3 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude pour la chimie de base

Pour les organiques également le pourcentage de résultats rendus avec une incertitude varie en fonction des paramètres analysés. Il est plus bas pour les AOX et la chlorophylle a.

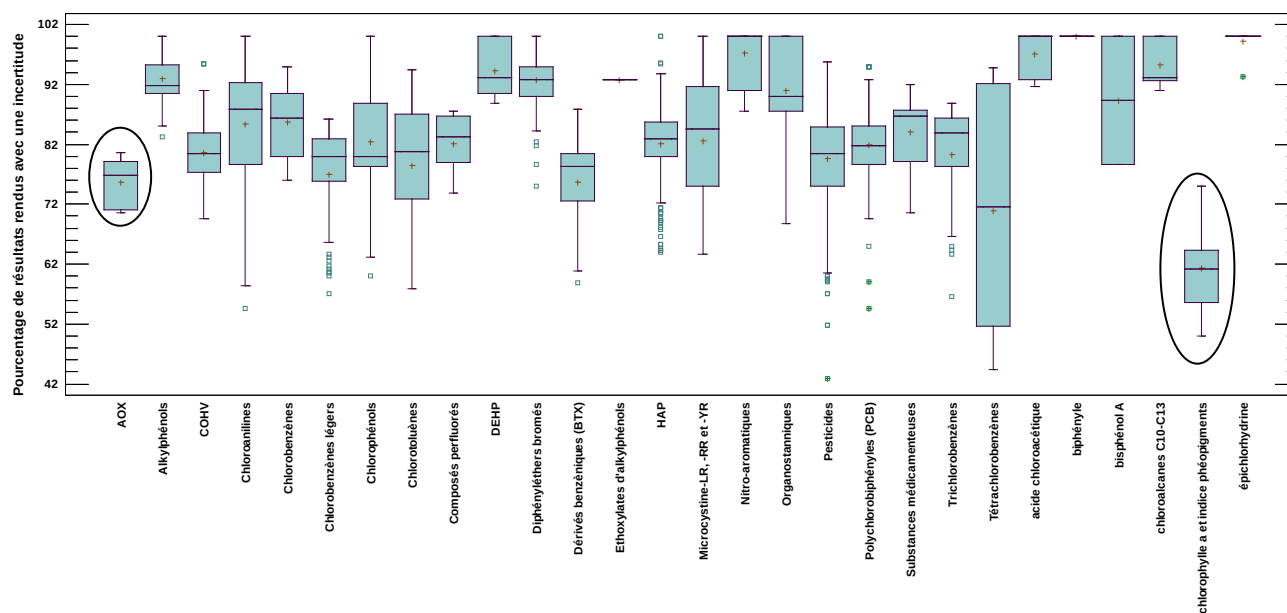


Figure 4 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude pour les organiques

Pour les indices, le pourcentage de résultats rendu avec une incertitude est relativement homogène et varie de 70% à 80% selon le paramètre.

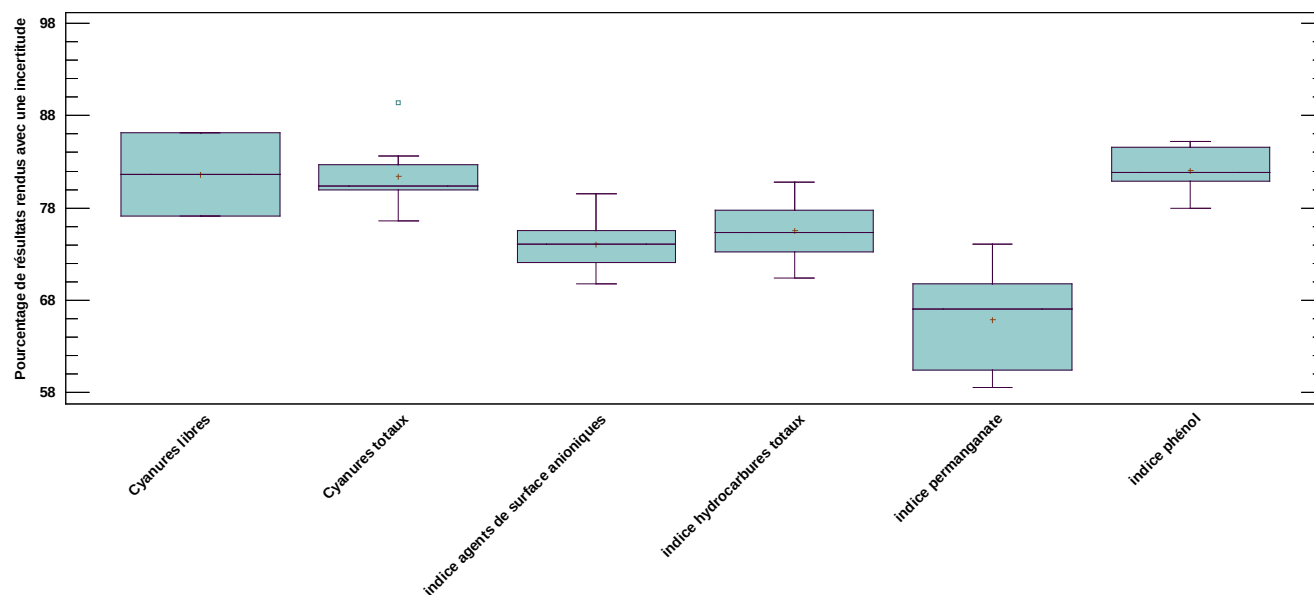


Figure 5 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude pour les indices

Pour les mesures physiques, le pourcentage de résultats rendus avec une incertitude varie de 45% pour la perte au feu à 70% pour les MEST.

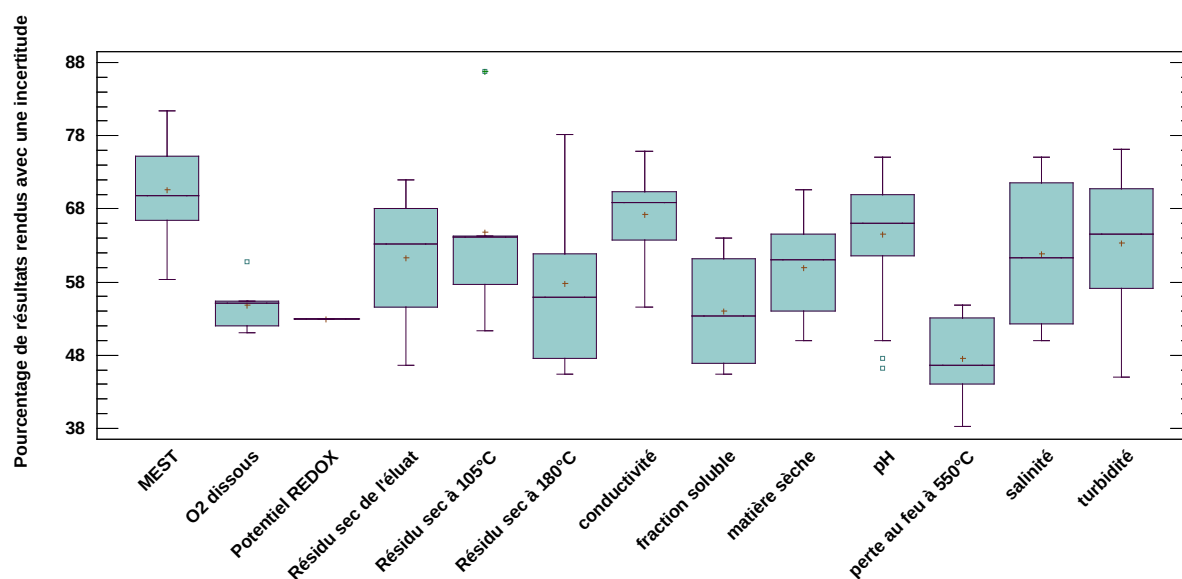


Figure 6 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude pour les mesures physiques

3.2. Pourcentage de résultats rendus avec une incertitude par famille de paramètres et type de matrices

Nous avons vu que le pourcentage de résultats rendus avec une incertitude pouvait varier en fonction du type de paramètre analysé. Nous avons également voulu voir si ce pourcentage pouvait varier en fonction du type de matrice. Pour chaque famille de paramètres, nous avons donc calculé la médiane du pourcentage de résultats rendus avec une incertitude en fonction des différentes matrices analysées.

Il faut toutefois rester prudent sur ces observations car le type de paramètre mis en œuvre peut être corrélé avec la matrice, notamment pour les indices et les mesures « Physiques », et dans une moindre mesure pour la chimie de base. Par exemple, les paramètres « physiques » mis en œuvre sur les eaux ne sont pas les mêmes que ceux mis en œuvre sur matrices solides. Les écarts de pourcentages de résultats rendus avec une incertitude que nous observons entre chaque matrice sont donc indirectement liés au type de paramètre analysé.

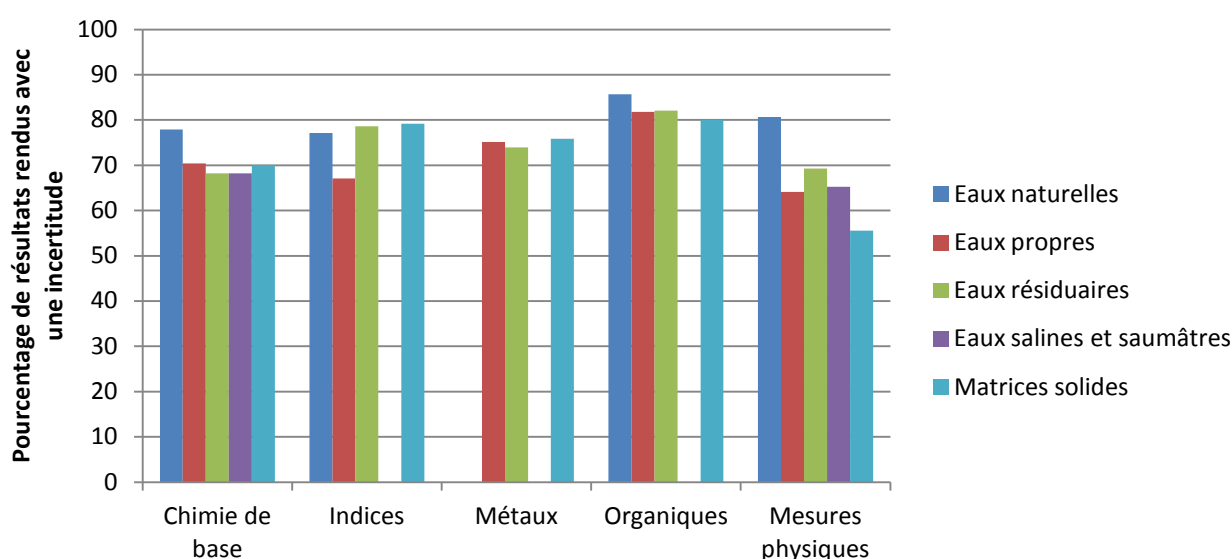


Figure 7 : pourcentages médians de résultats rendus avec une incertitude pour chaque famille de paramètres et pour chaque matrice

Nous avons donc étudié les pourcentages de résultats rendus avec une incertitude en fonction du type de matrice pour les familles de paramètres suffisamment bien réparties sur chaque matrice, à savoir, les métaux et les organiques.

Pour les métaux, il n'y a pas d'écart significatif entre les pourcentages de résultats rendus avec une incertitude sur les différentes matrices.

Matrice	% de laboratoires qui ont rendu des incertitudes pour les métaux
	Médiane
Eaux propres	75%
Eaux résiduaires	74%
Matrices solides	76%

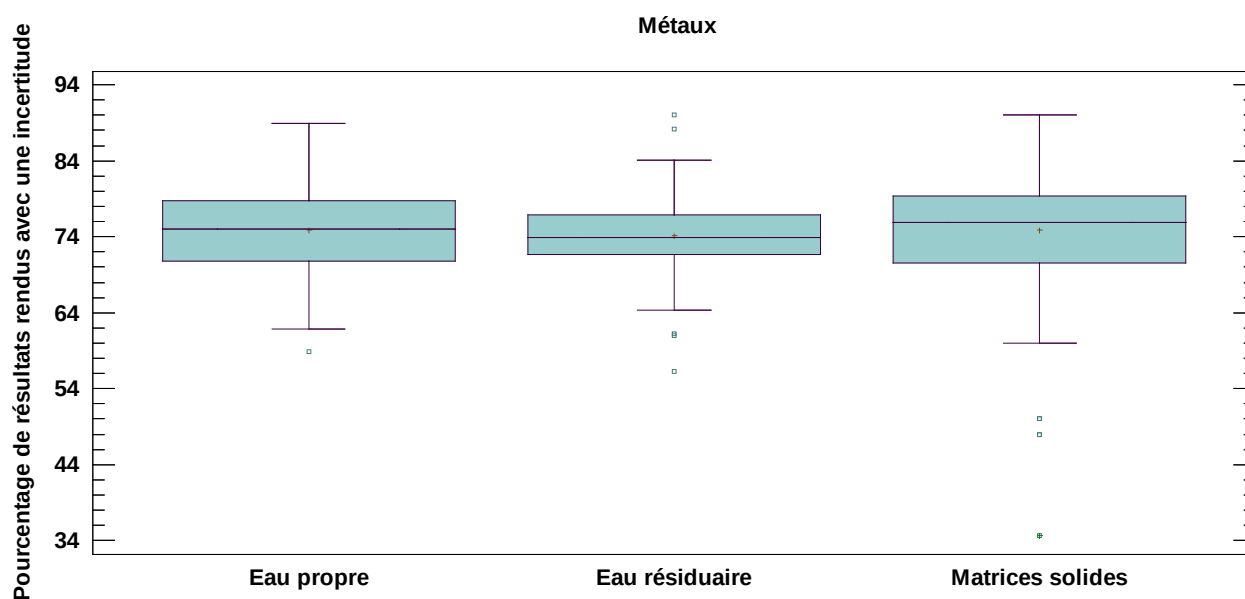


Figure 8 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude par matrice pour les métaux

Pour les organiques, les différences d'une matrice à l'autre sont minimales (même si statistiquement significatives). Le pourcentage de résultats rendus avec une incertitude est plus élevé sur eaux naturelles et plus faible sur matrices solides. Il n'y a pas d'écart significatif entre les eaux propres et les eaux résiduaires.

Matrice	% de laboratoires qui ont rendu des incertitudes pour les organiques
	Médiane
Eaux naturelles	86%
Eaux propres	82%
Eaux résiduaires	82%
Matrices solides	80%

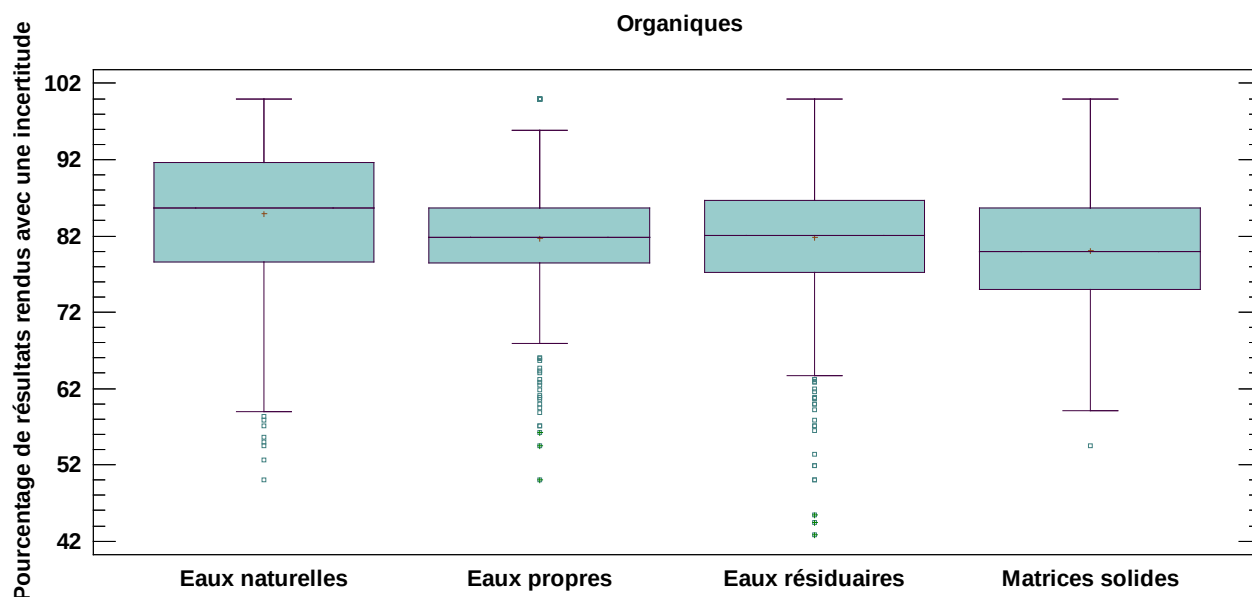


Figure 9 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude par matrice pour les organiques

3.3. Evolution du pourcentage de résultats rendus avec une incertitude depuis 2013

Même si le pourcentage de résultats rendus avec une incertitude était déjà très élevé en 2013, nous avons pu noter une légère augmentation chaque année. En 2013, ce pourcentage (médiane par année) était de 77%. Il est passé à 79% en 2014 puis à 81% en 2015.

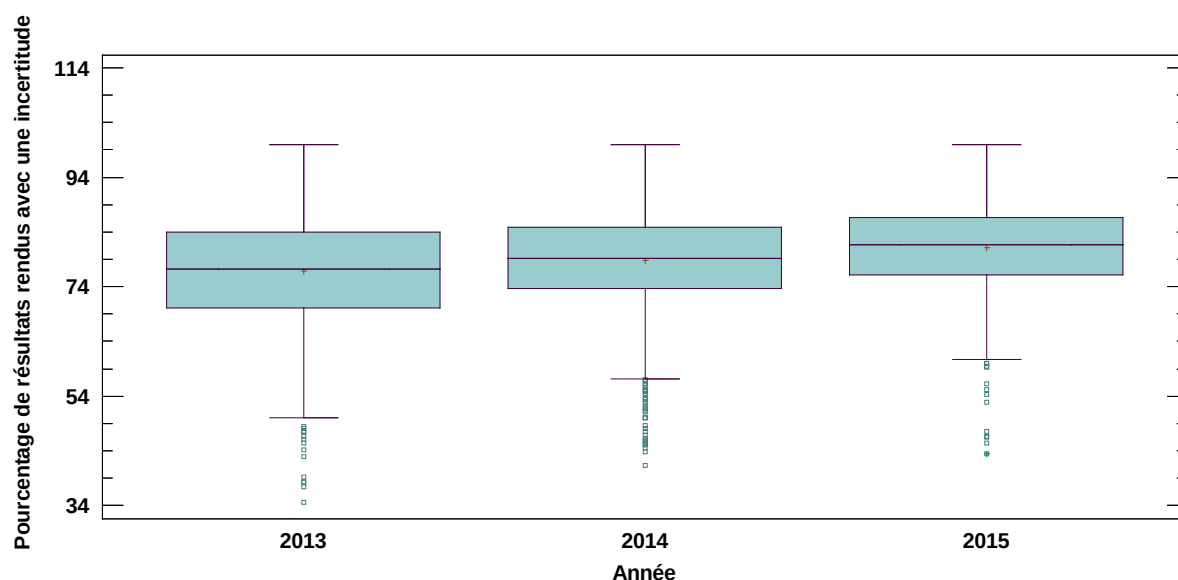


Figure 10 : boîte à moustaches des pourcentages de résultats rendus avec une incertitude année par année

Cette tendance est plus ou moins forte et régulière selon le type de paramètre. Pour les métaux nous sommes passés d'un pourcentage de 71,5% en 2013 à 79,5% en 2015. Pour les organiques, il y a eu une augmentation de +1,5% de résultats rendus avec une incertitude en 2015 par rapport à 2013 et 2014 pour arriver à un taux de 83,5%. Pour la chimie de base, le taux de résultats accompagnés d'une incertitude est passé de 68% en 2013 à 73% en 2015. Pour les mesures physiques, le taux est passé de 62% en 2013 à 66% en 2015. Enfin, le taux de résultats rendus avec une incertitude n'a pas évolué de manière significative pour les indices (statistiquement non significatif).

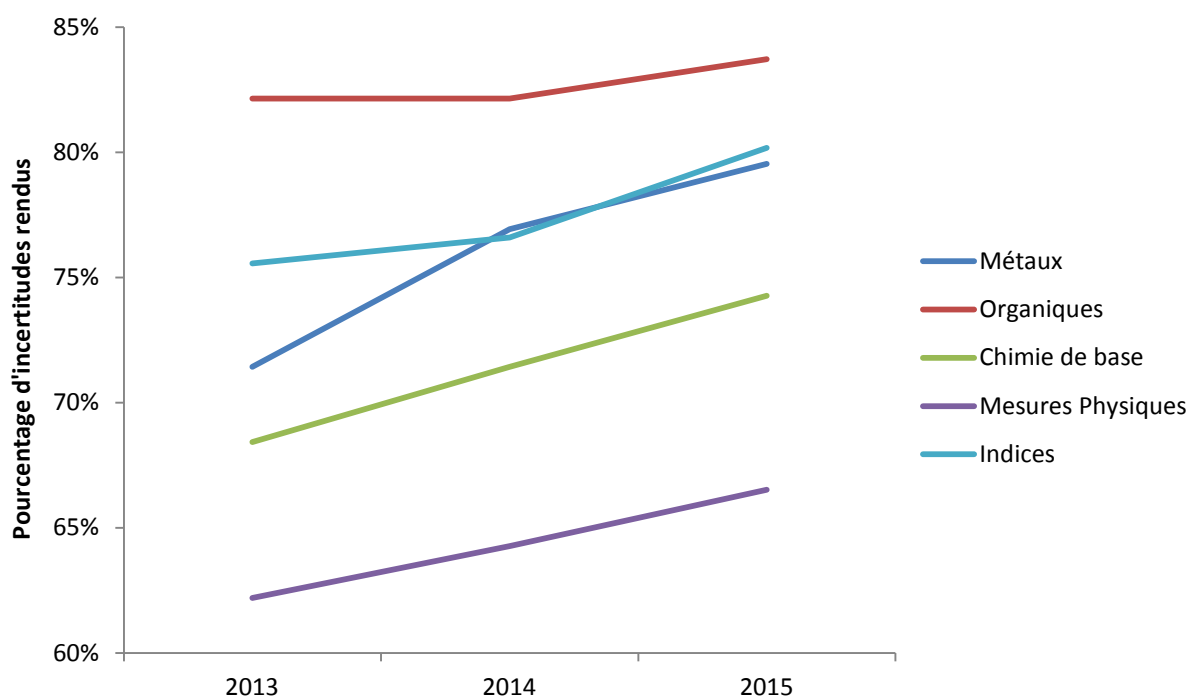


Figure 11 : évolution des pourcentages d'incertitudes entre 2013 et 2015 par famille de paramètres

4. ETUDE DE L'INCERTITUDE MEDIANE DES LABORATOIRES

Lors de chaque essai, nous calculons la médiane des incertitudes rendues par les laboratoires. Ces incertitudes sont exprimées sous la forme relative (en %) avec un facteur d'élargissement de 2 ($k=2$).

En examinant la distribution des incertitudes médianes sur le graphique ci-après, on voit que l'incertitude médiane rendue par les laboratoires varie de 5% à 40%, l'incertitude médiane la plus observée étant de 30%. Six incertitudes étant particulièrement observées : 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% et dans une moindre mesure, 40%.

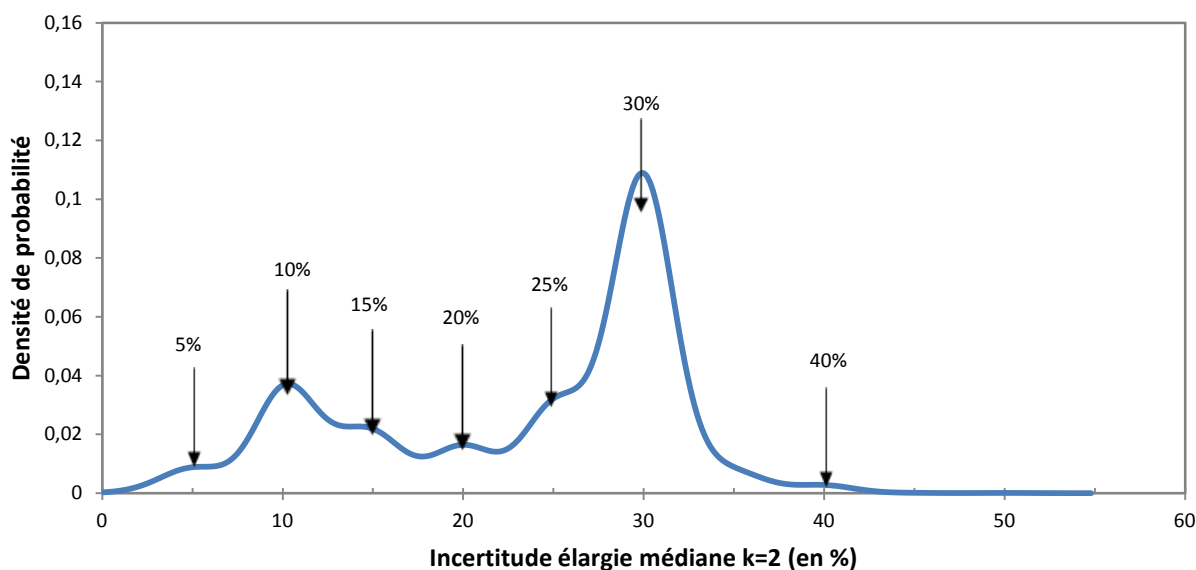


Figure 12 : Graphique de densité de Kernel des incertitudes médianes (k=2)

Note : voir Annexe 3 pour plus d'information sur ce type de graphique

Nous avons relié ces incertitudes au type de paramètre et également au type de matrices analysés, c'est ce que présentent les paragraphes 4.1 et 4.2 ci-après. Nous avons également étudié les valeurs d'incertitude au regard du temps (évolution depuis 2013) dans le paragraphe 4.3.

4.1. Incertitude en fonction de la famille de paramètres

Les incertitudes les plus couramment observées mises en évidence précédemment peuvent être reliées au type de paramètre analysé, hormis pour les incertitudes à 25% et à 40%.

Famille de paramètres	Incertitude relative élargie (k=2) médiane
Chimie de base	10%
Indices	20%
Métaux	14%
Organiques	30%
Physique	5%

Le graphique ci-dessous représente l'incertitude relative élargie (k=2) médiane pour chaque famille de paramètres sous forme de boîtes à moustaches.

Les écarts entre chaque famille de paramètres sont statistiquement significatifs au risque d'erreur de 5%.

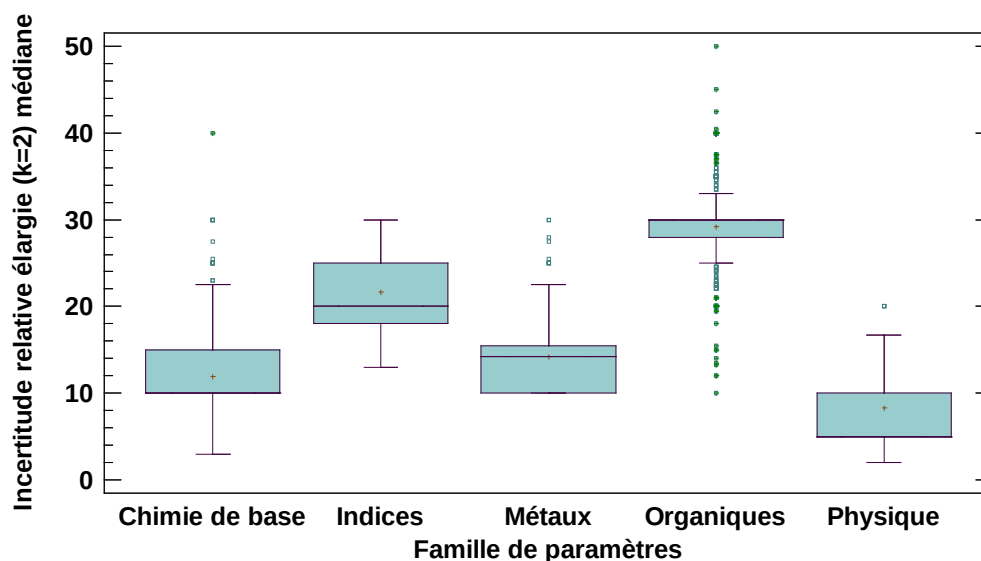


Figure 13 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies par famille de paramètres

L'incertitude médiane la plus observée (30%) est clairement liée aux micropolluants organiques. Ceci est logique compte tenu du grand nombre de paramètres de cette famille (245 paramètres).

Les incertitudes de cette famille de paramètres sont relativement comparables.

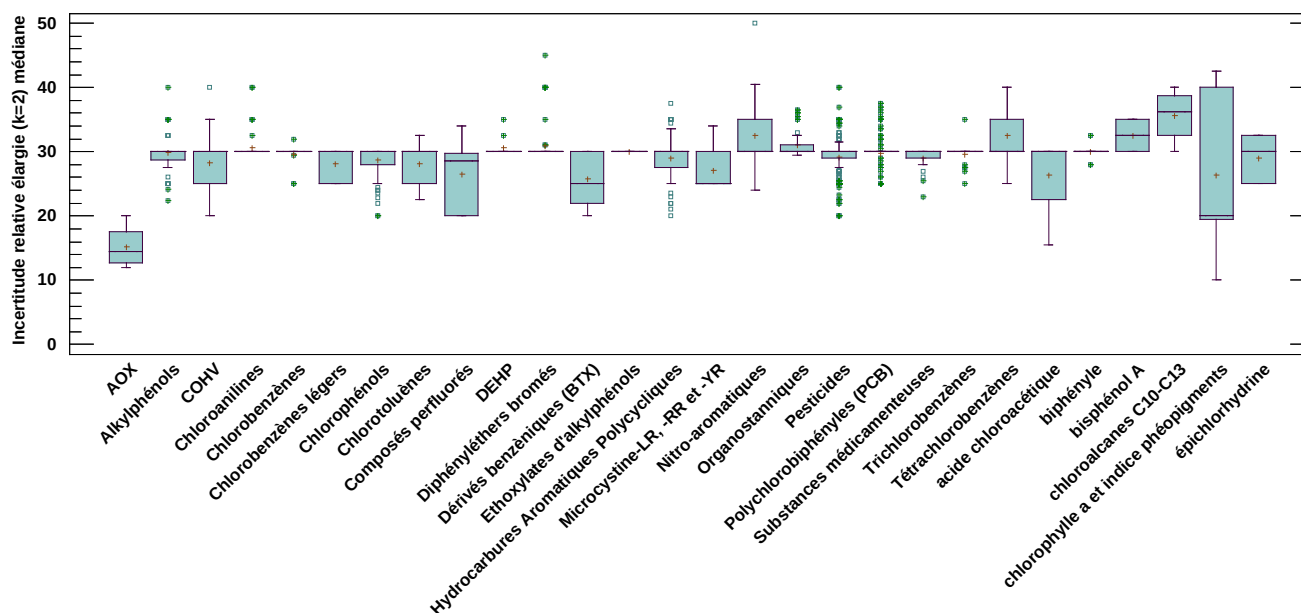


Figure 14 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies pour les organiques

Dans le graphique ci-dessous, nous avons classé par ordre croissant de gauche à droite les incertitudes médianes de chaque famille d'organiques. On peut voir que la majorité des paramètres mis en œuvre sont rendus avec une incertitude médiane de 30%, hormis pour des cas un peu particuliers comme les AOX ou les chloroalcane C₁₀-C₁₃.

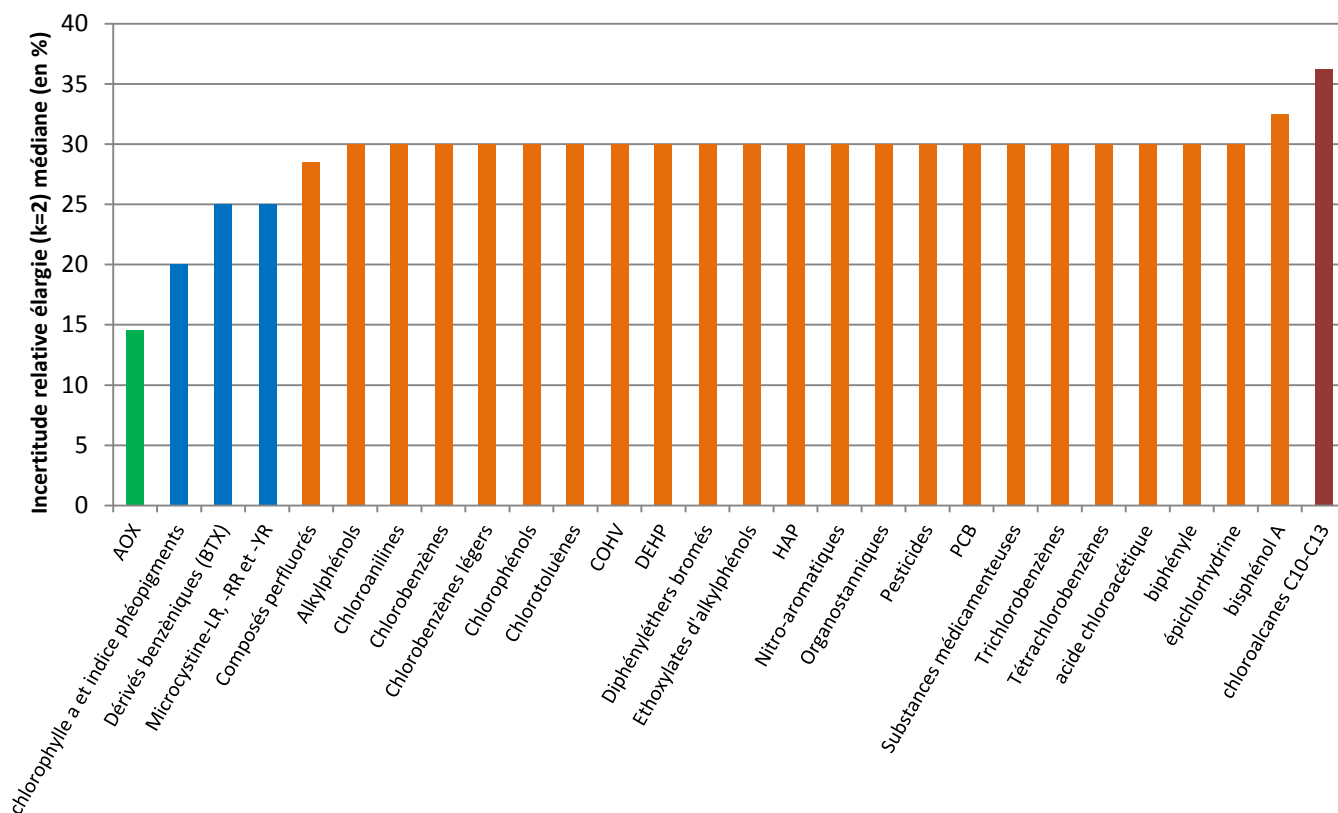


Figure 15 : diagramme en bâtons des incertitudes relatives élargies médianes classées par ordre croissant pour les organiques

Pour la famille des indices, les cyanures, l'indice permanganate et l'indice phénol ont une incertitude médiane inférieure à 20%. L'indice agents de surface anioniques a une incertitude médiane un peu plus élevée à 22,5%, mais comparable. Seul l'indice hydrocarbures totaux sort du lot avec une incertitude médiane à presque 30%.

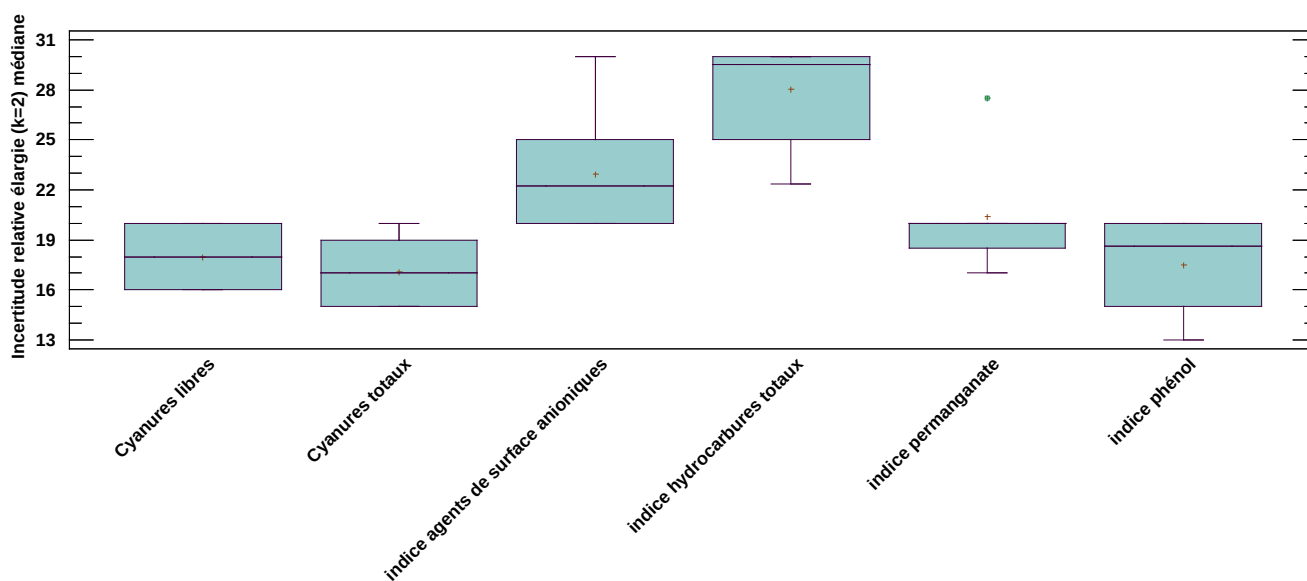


Figure 16 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies pour les indices

Ci-dessous les incertitudes médianes observées pour les indices par ordre croissant de gauche à droite.

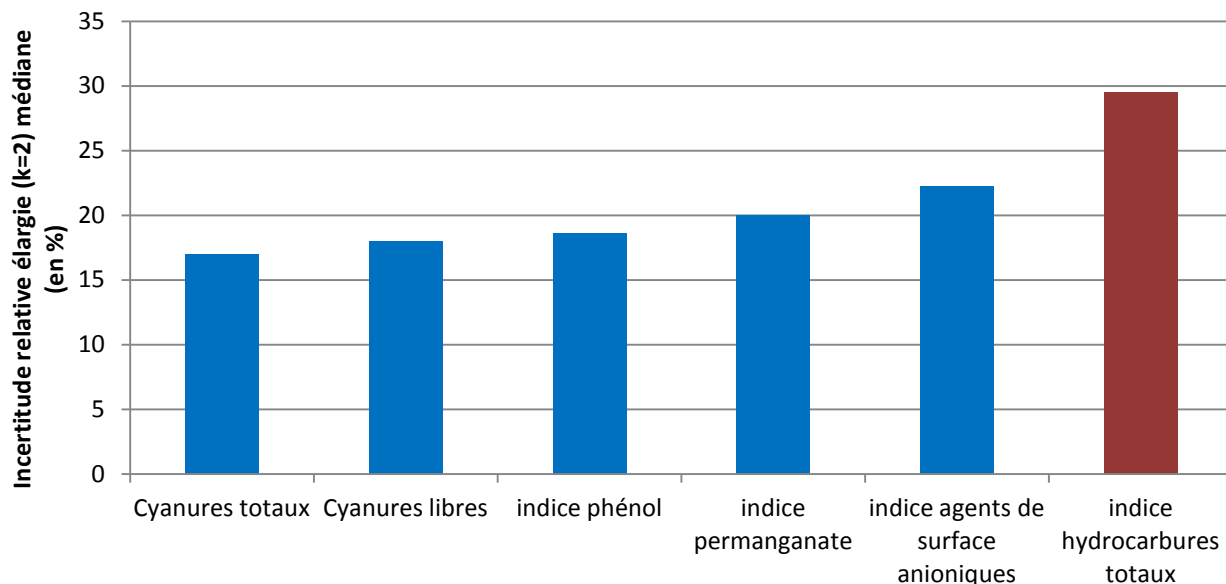


Figure 17 : diagramme en bâtons des incertitudes relatives élargies médianes classées par ordre croissant pour les indices

Pour la chimie de base, il y a des variations importantes au sein de cette famille de paramètres.

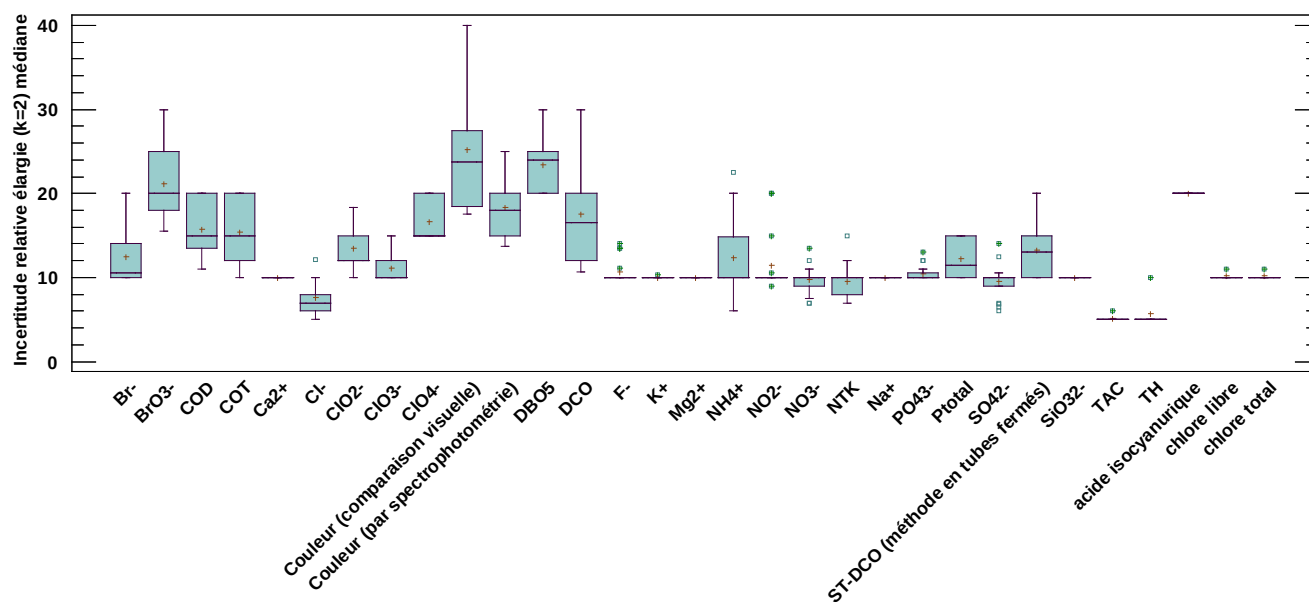


Figure 18 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies médiane pour la chimie de base

Ces paramètres peuvent être classés en 4 groupes (voir graphique ci-dessous). Un premier groupe de 3 paramètres ressort avec des incertitudes proches de 5% (TAC, TH, et Cl⁻). Vient ensuite un groupe majoritaire avec des incertitudes comprises entre 10% et 15% qui rassemble essentiellement des ions. Le troisième groupe est composé de paramètres avec des incertitudes comprises entre 15% et 20% dans lequel on retrouve le COD, le COT, les perchlorates, les bromates, la DCO (méthode classique), la couleur par spectrophotométrie et l'acide isocyanurique. Le dernier groupe est composé de la couleur par comparaison visuelle et de la DBO₅ qui ont tous les deux des incertitudes proches de 25%.

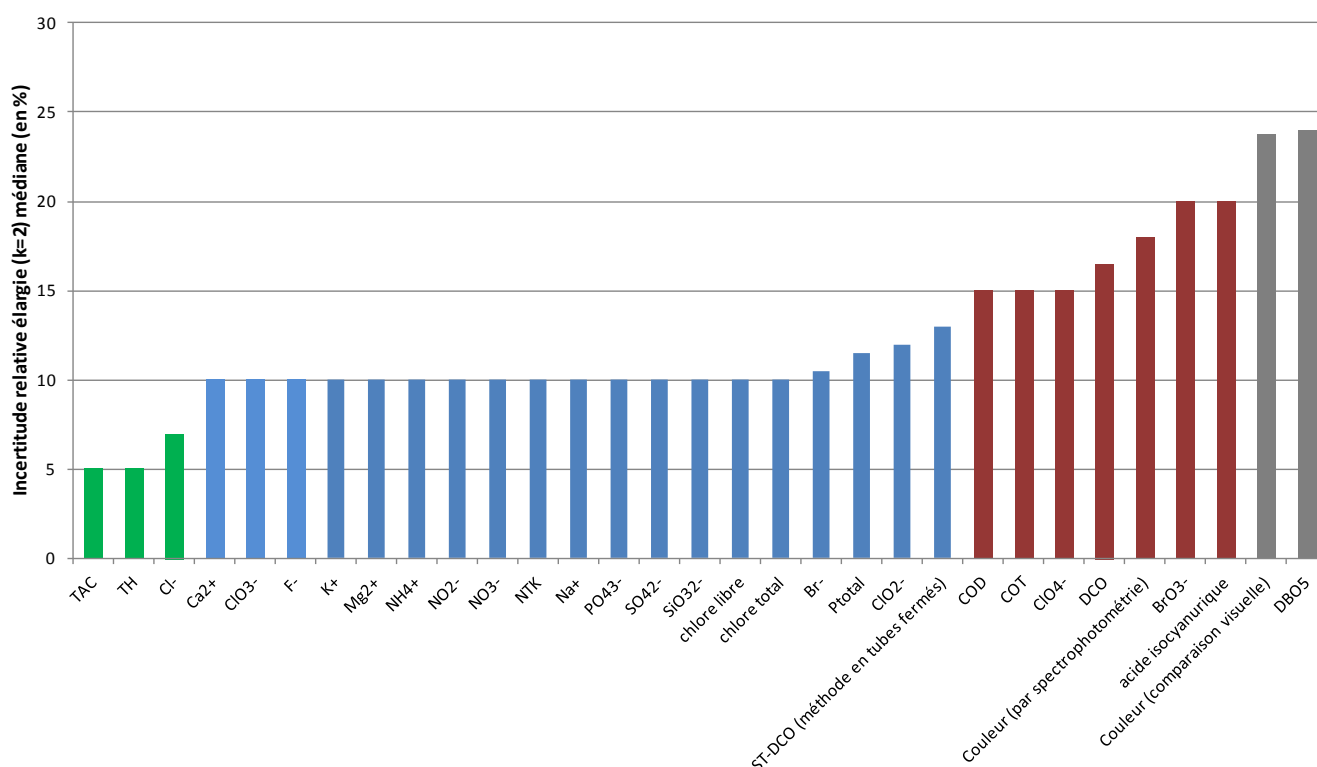


Figure 19 : diagramme en bâtons des incertitudes relatives élargies médianes classées par ordre croissant pour la chimie de base

Pour les métaux on retrouve également des variations importantes au sein de cette famille de paramètres.

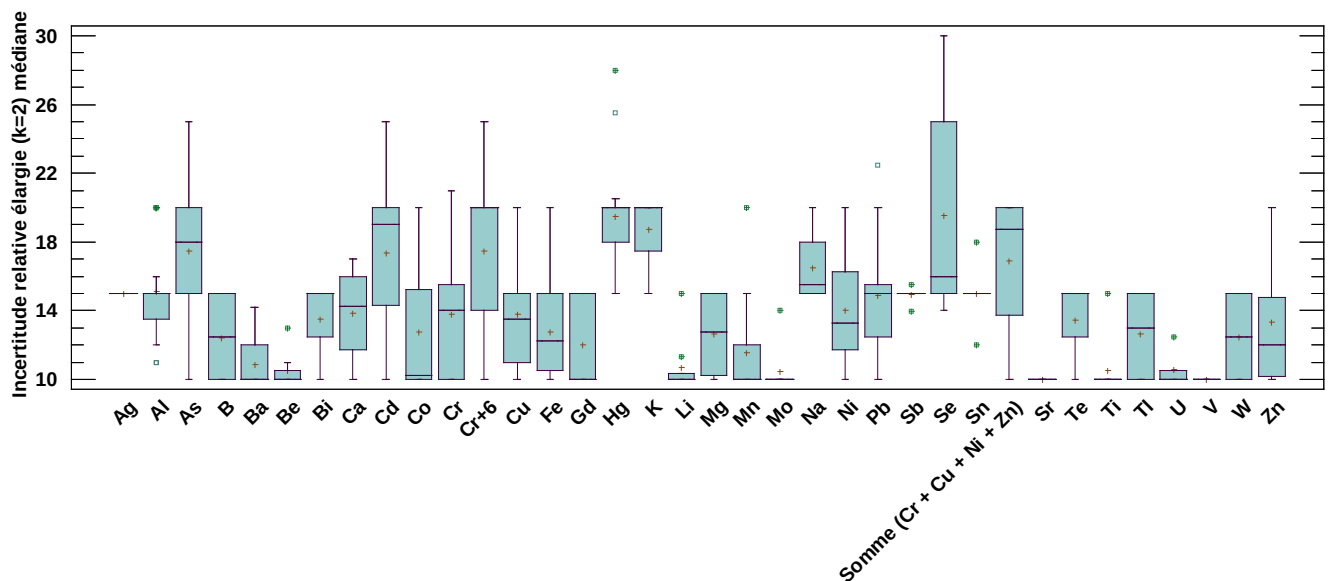


Figure 20 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies médianes pour les métaux

Ces paramètres peuvent être classés en trois groupes (voir graphique ci-après). Un premier groupe de métaux avec une incertitude de 10%, un deuxième groupe avec une incertitude entre 12% et 16%. Et enfin un troisième groupe avec une incertitude proche de 20%.

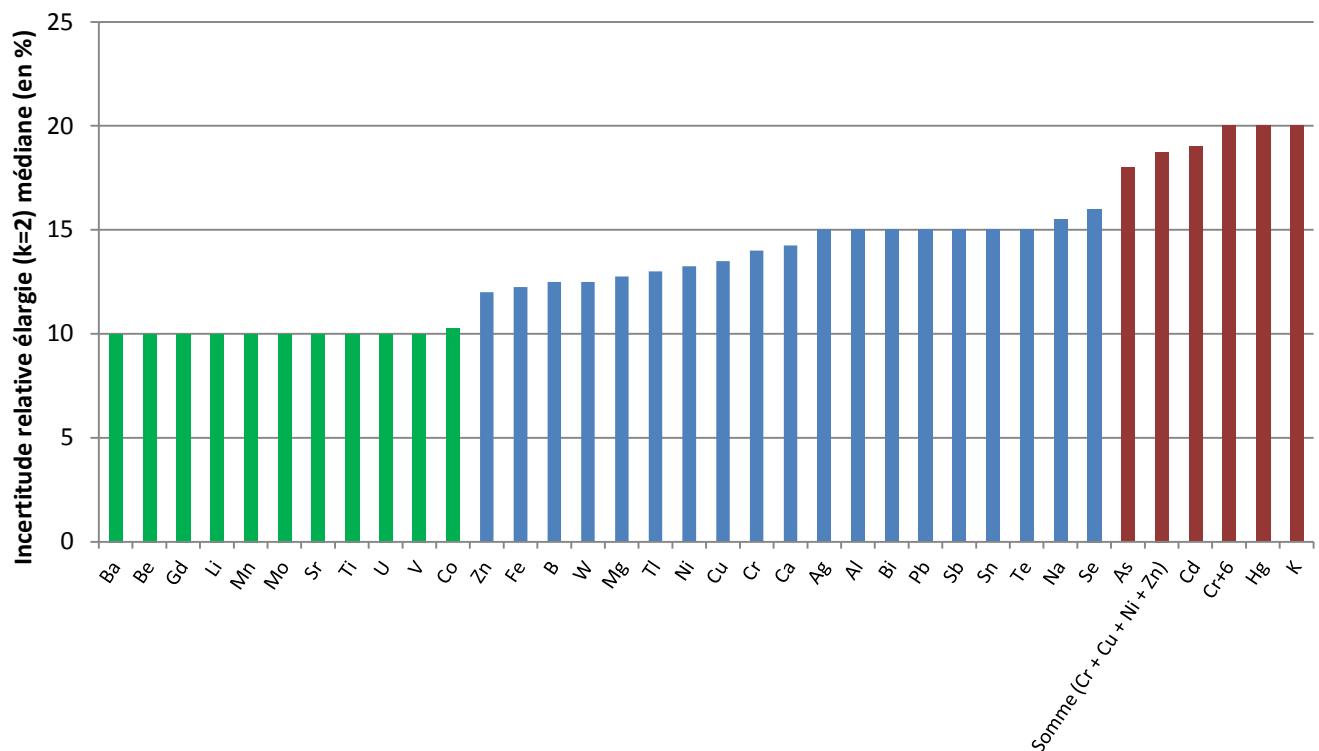


Figure 21 : diagramme en bâtons des incertitudes relatives élargies classées par ordre croissant pour les métaux

Pour les mesures physiques, les incertitudes médianes rendues varient également de façon importante même si elles ne dépassent pas 15%.

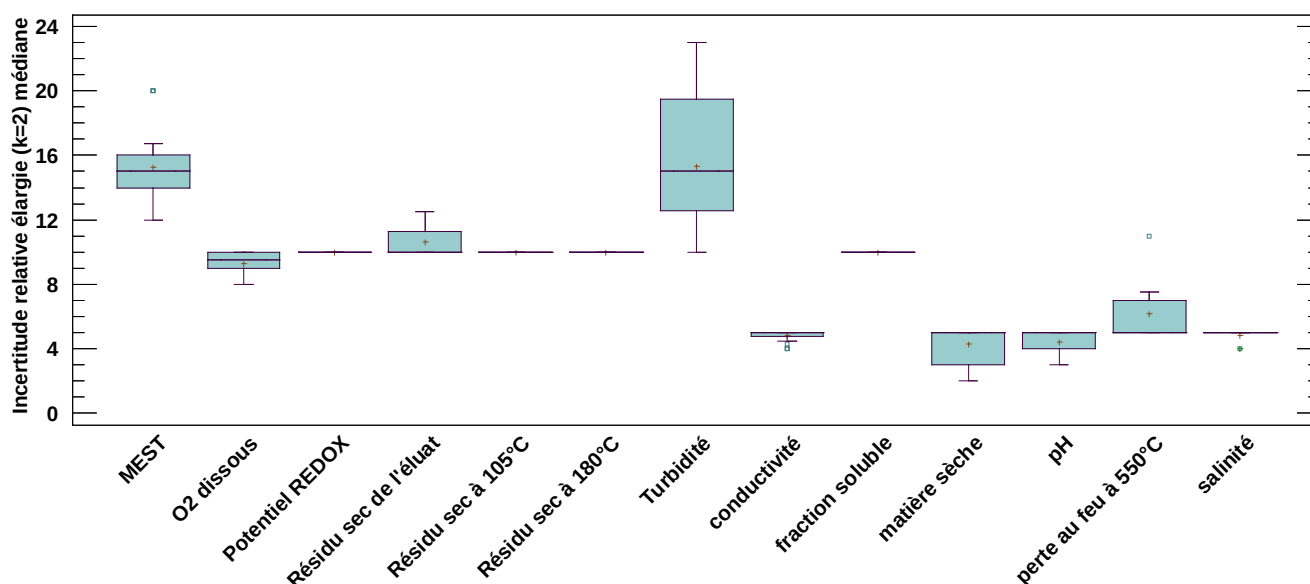


Figure 22 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies pour les mesures physiques

Les MEST et la turbidité ont les incertitudes les plus grandes avec une médiane à 15%. Viennent ensuite les résidus secs, la fraction soluble, le potentiel redox et l'oxygène dissous. Et enfin, la perte au feu à 550°C, la matière sèche, la conductivité et le pH avec des incertitudes médianes les plus faibles à 5%.

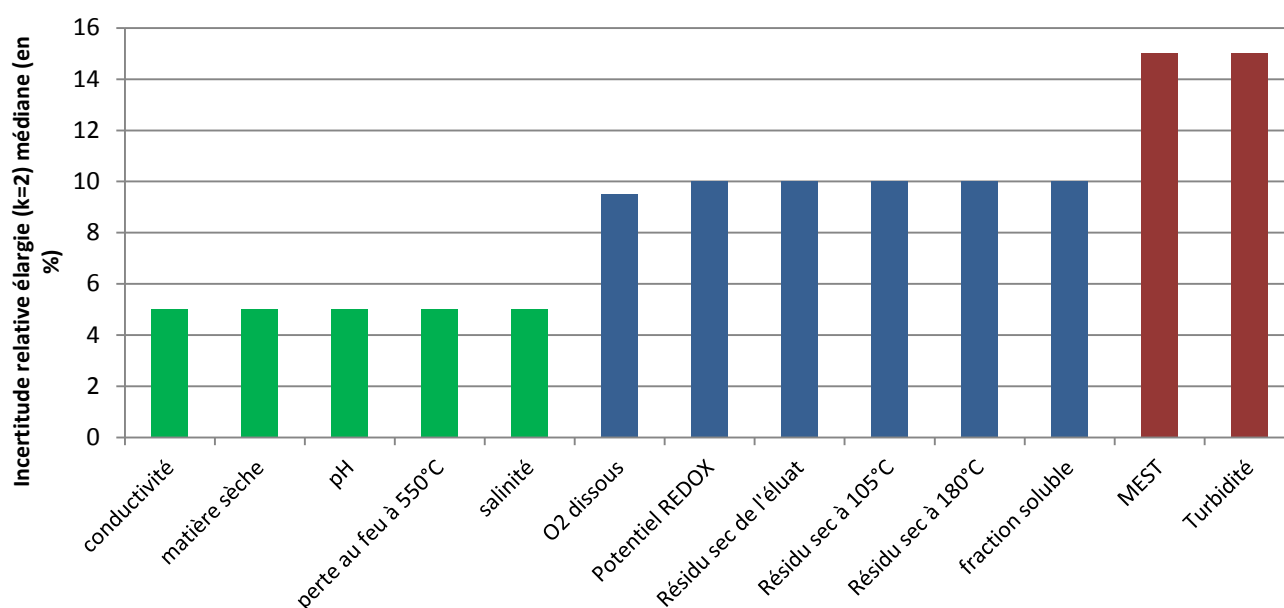


Figure 23 : diagramme en bâtons des incertitudes relatives élargies classées par ordre croissant pour les mesures physiques

4.2. Incertitude en fonction de la famille de paramètres et de la matrice

Nous avons également examiné les incertitudes en fonction du type de matrice analysée.

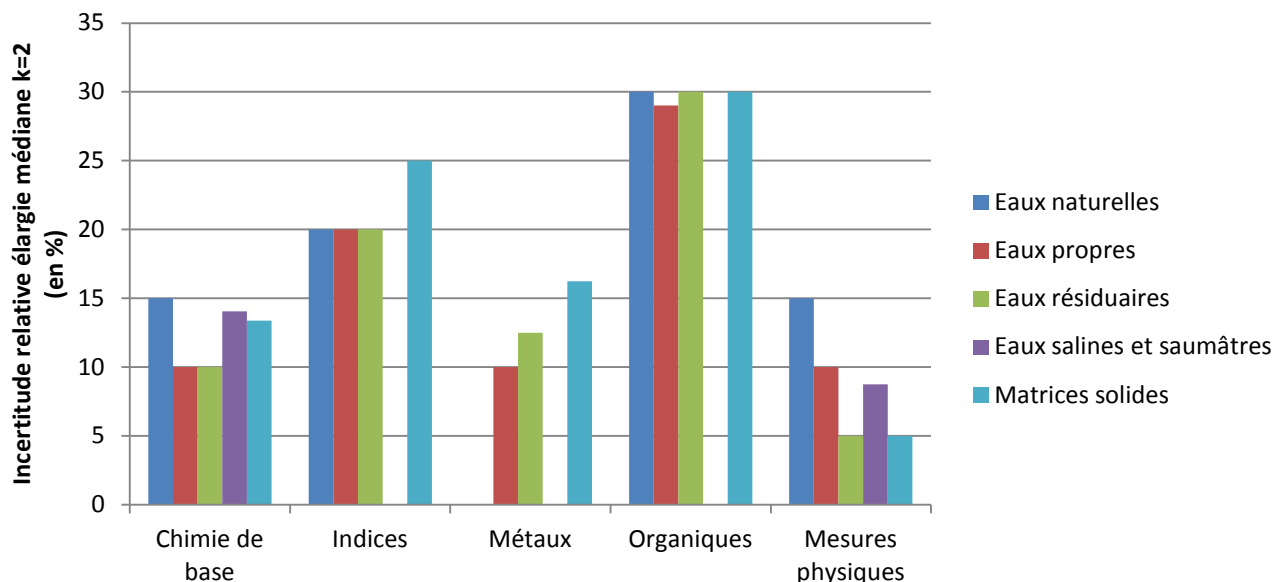


Figure 24 : diagramme en bâtons des incertitudes relatives élargies par famille de paramètres et par matrice

On voit que l'incertitude annoncée par les laboratoires varie de manière significative en fonction du type de matrice. Attention toutefois, ce ne sont pas systématiquement les mêmes paramètres qui sont mis en œuvre sur chaque matrice. Ces variations sont donc potentiellement dues aux types de paramètre analysés et pas à un effet « Matrice » sur l'incertitude des laboratoires. Ceci est particulièrement vrai pour les mesures physiques et les indices.

Nous avons donc étudié les incertitudes des laboratoires en fonction du type de matrice pour les familles de paramètres suffisamment bien réparties sur chaque matrice, c'est-à-dire les métaux et les organiques.

Pour les métaux, la matrice a certainement un effet sur l'incertitude. L'incertitude médiane des laboratoires sur eaux propres est de 10%, de 12,5% sur eaux résiduaire et enfin de 16,25% sur matrices solides.

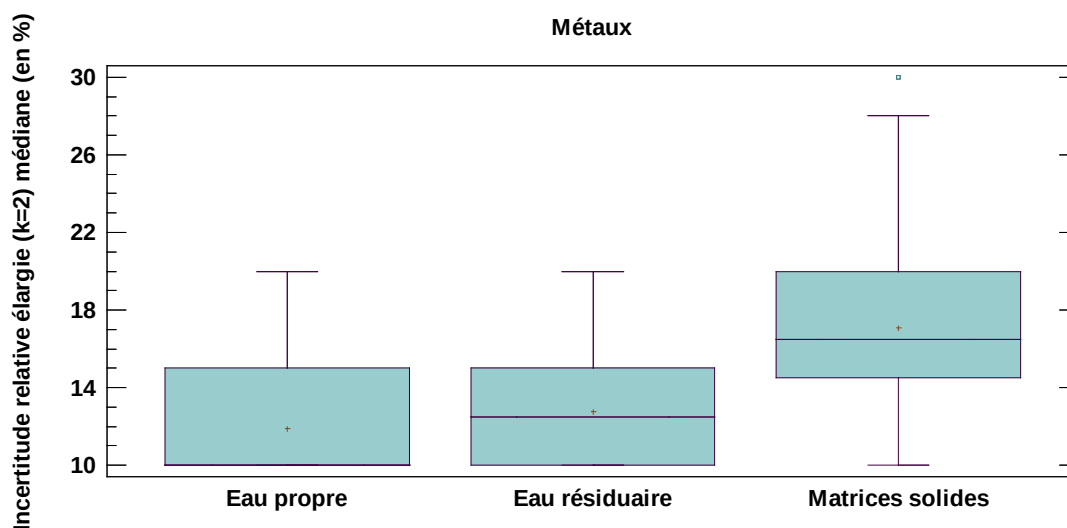


Figure 25 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies par matrice pour les métaux

Pour les organiques, les écarts observés d'une matrice à l'autre sont réduits. Nous avons toutefois pu noter que les incertitudes sur eaux propres ont tendance à être plus petites. Celles rendues sur matrices solides ont tendance à être plus élevées. Enfin, il n'y a pas d'écart significatif entre les eaux naturelles et les eaux résiduaire.

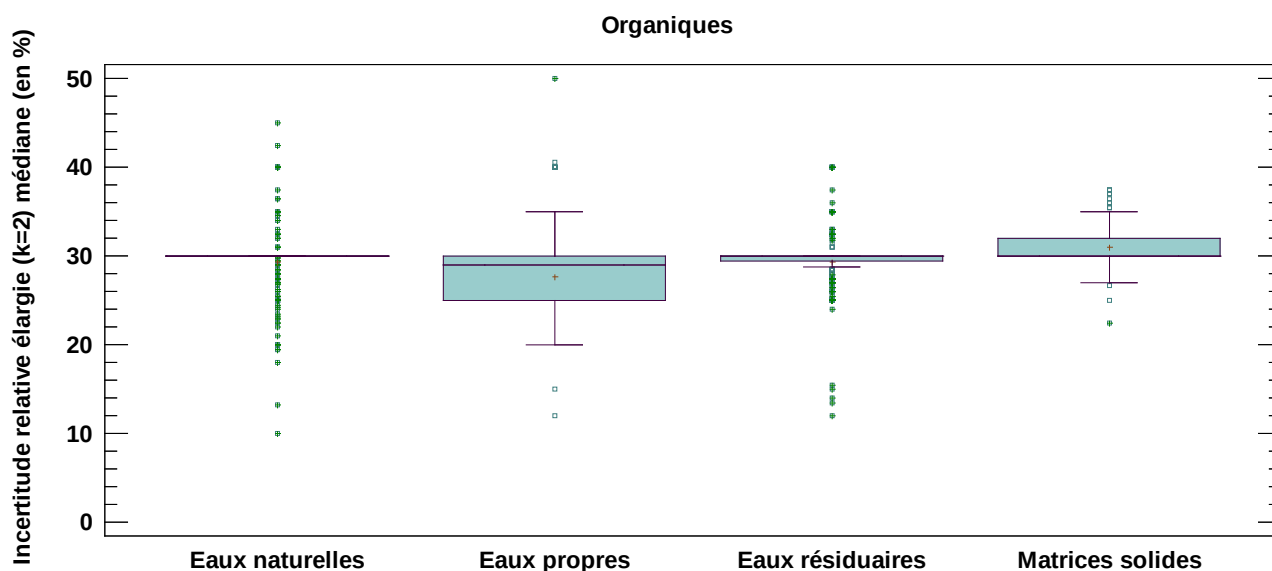


Figure 26 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies par matrice pour les organiques

4.3. Evolution des incertitudes rendues depuis 2013

Globalement nous observons que les incertitudes rendues par les laboratoires augmentent légèrement depuis 2013. L'incertitude médiane rendue en 2013 était de 25%, elle est passée à 28,5% en 2014 puis à 30% en 2015.

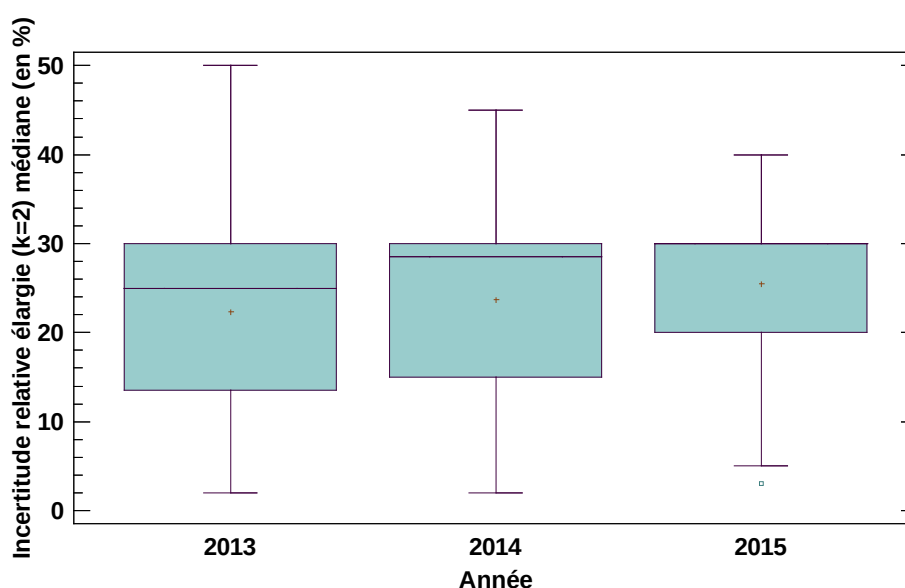


Figure 27 : boîte à moustaches des incertitudes relatives élargies de 2013 à 2015

En examinant cette tendance en fonction de la famille de paramètres on voit qu'il n'y a pas eu d'évolution pour les organiques, la chimie de base et les indices. Pour les métaux l'incertitude médiane rendue par les laboratoires est passée de 13,4% à 15% en 2014, puis est restée à 15% en 2015. Pour les mesures physiques, il y a eu une augmentation de l'incertitude médiane de 1,5% en 2015 par rapport à 2013 et 2014, mais cette variation n'est pas statistiquement significative.

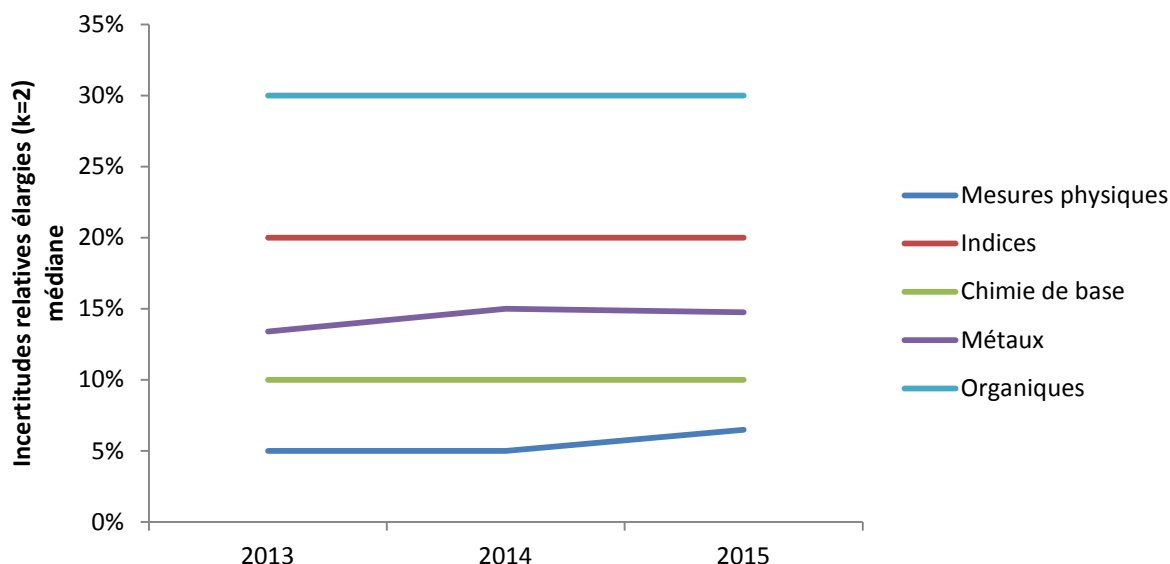


Figure 28 : évolution des incertitudes relatives élargies (k=2) entre 2013 et 2015 par famille de paramètres

5. ETUDE DES INCERTITUDES SOUS-ESTIMEES

Dans le paragraphe 4 ci-dessus, nous avons étudié les valeurs d'incertitude rendues par les laboratoires avec leurs résultats. Voyons maintenant dans quelle mesure ces incertitudes sont fiables.

Les incertitudes de mesure rendues par les laboratoires sont évaluées avec un zêta-score. Cet indicateur permet de vérifier si l'incertitude rendue n'a pas été sous-estimée, ce qui est le cas lorsqu'un zêta-score dépasse la valeur de deux en valeur absolue. Pour chaque paramètre exploité lors d'un essai, nous avons calculé le pourcentage de d'incertitudes sous-estimées, c'est-à-dire de zêta-scores $> |2,00|$.

Le graphique ci-dessous représente ces pourcentages en densité de probabilité :

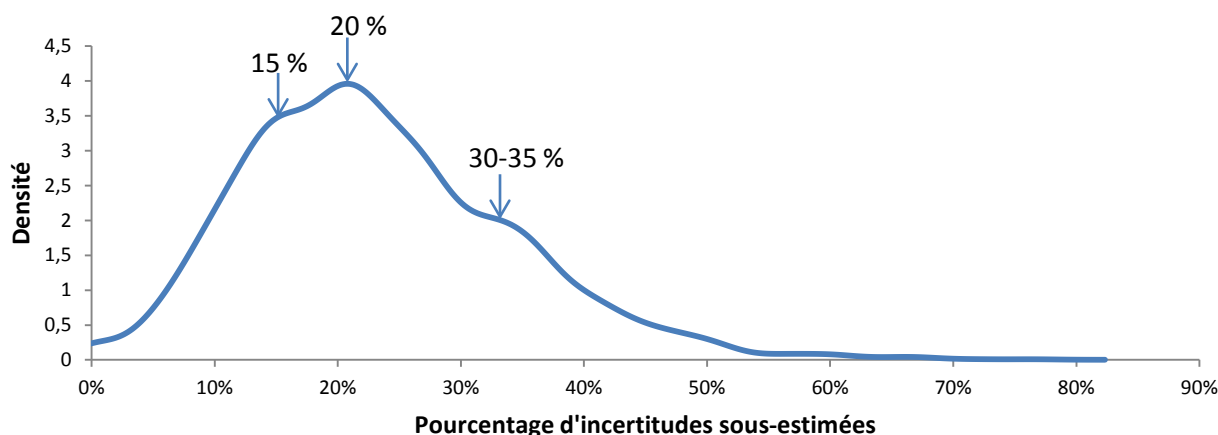


Figure 29 : Graphique de densité de Kernel des pourcentages d'incertitudes sous-estimées

On voit que ces données n'ont pas une distribution unimodale, mais légèrement multimodale. On ne peut donc pas parler « d'un pourcentage d'incertitudes sous-estimées moyen ». Il y a un ou plusieurs facteurs qui induisent des pourcentages d'incertitudes sous-estimées plus ou moins importants. Trois pourcentages d'incertitudes sous-estimées ressortent de ce graphique : 15% ; 20% et 30-35%.

5.1. Pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction du type de paramètre

Dans un premier temps nous avons étudié la répartition des pourcentages d'incertitudes sous estimées en fonction du type de paramètre mis en œuvre.

Famille de paramètres	Pourcentage d'incertitudes sous-estimées
	Médiane
Chimie de base	19
Indices	26
Métaux	19
Organiques	23,5
Physique	15

Le type de paramètre mis en œuvre ne permet pas d'expliquer les trois différents pourcentages d'incertitudes sous-estimées, même s'il y a bien des pourcentages différents d'une famille de paramètres à l'autre.

Ci-dessous les pourcentages d'incertitudes sous-estimées médians pour chaque famille de paramètres classés par ordre croissant de gauche à droite.

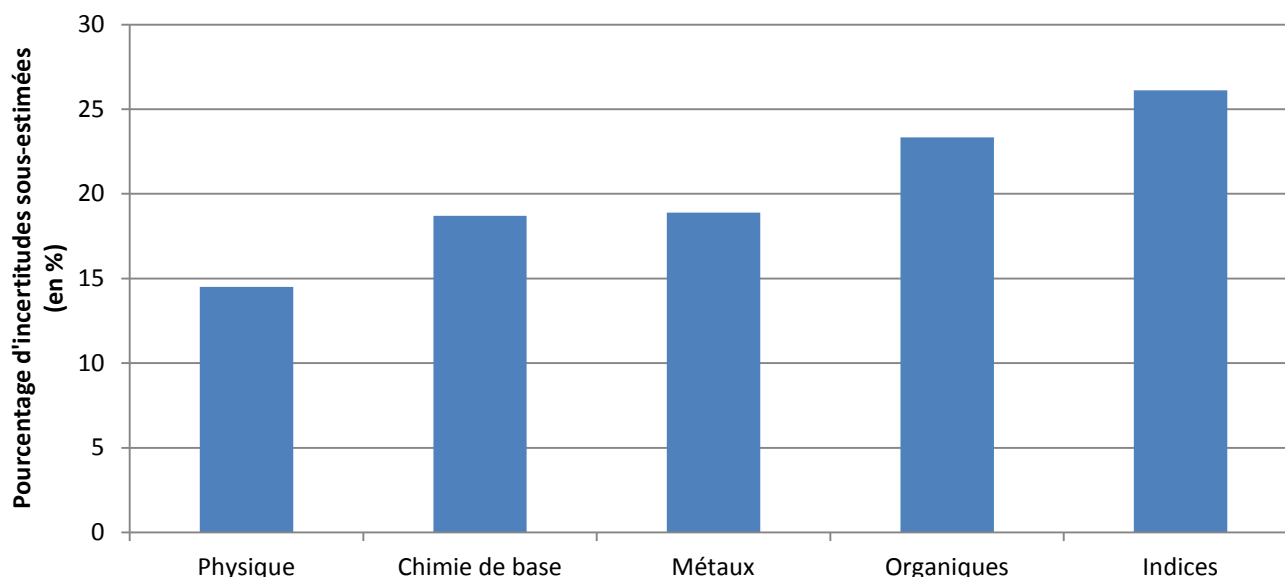


Figure 30 : diagramme en bâtons du pourcentage d'incertitudes sous-estimées médian par famille de paramètres

A noter que seuls les pourcentages observés pour la chimie de base et les métaux (19%) ne sont pas significativement différents. Le graphique « boîte à moustache » nous permet également de voir que les distributions des résultats présentent pour certaines familles des distributions asymétriques.

Nous avons donc cherché quel facteur pouvait être à l'origine de ce phénomène en étudiant la corrélation entre la reproductibilité des résultats et les pourcentages d'incertitudes sous-estimées.

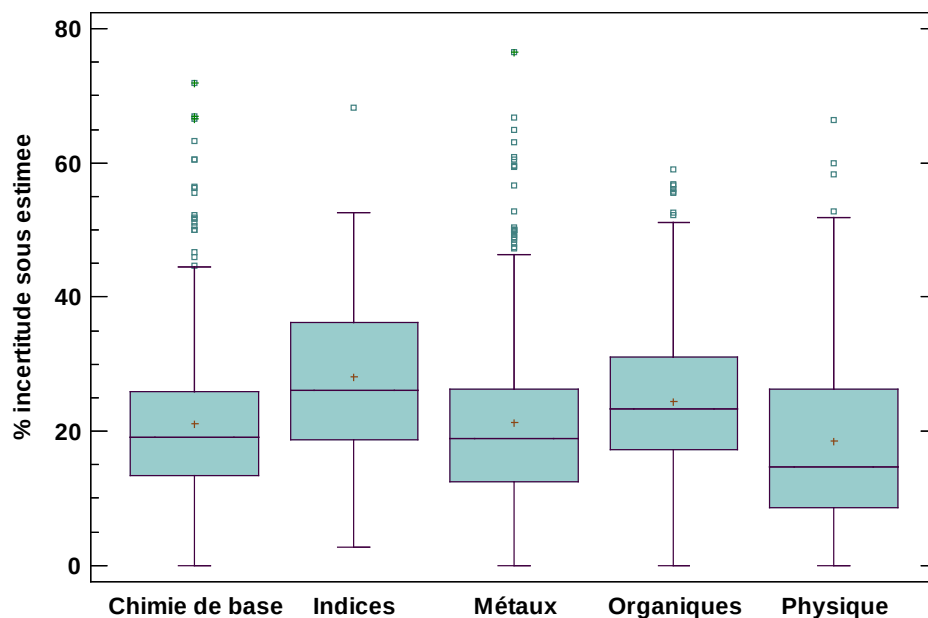


Figure 31 : boîte à moustaches du pourcentage d'incertitudes sous-estimées par famille de paramètres

5.2. Pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction du CVR% et du type de paramètre

Le graphique ci-après présente le pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction du coefficient de variation de reproductibilité. Nous pouvons voir que lorsque la reproductibilité des résultats se dégrade, il y a plus d'incertitudes sous-estimées.

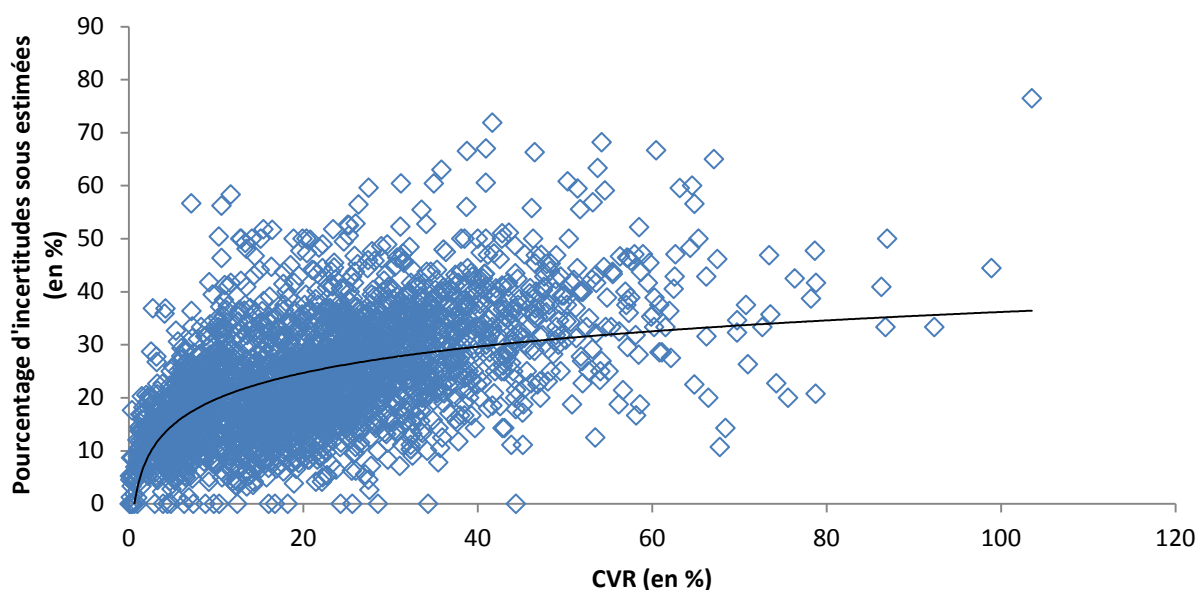


Figure 32 : graphique de répartition du pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction de CVR

En séparant les données par type de paramètre mis en œuvre on voit également que le CVR% évolue en fonction du type de paramètre mis en œuvre.

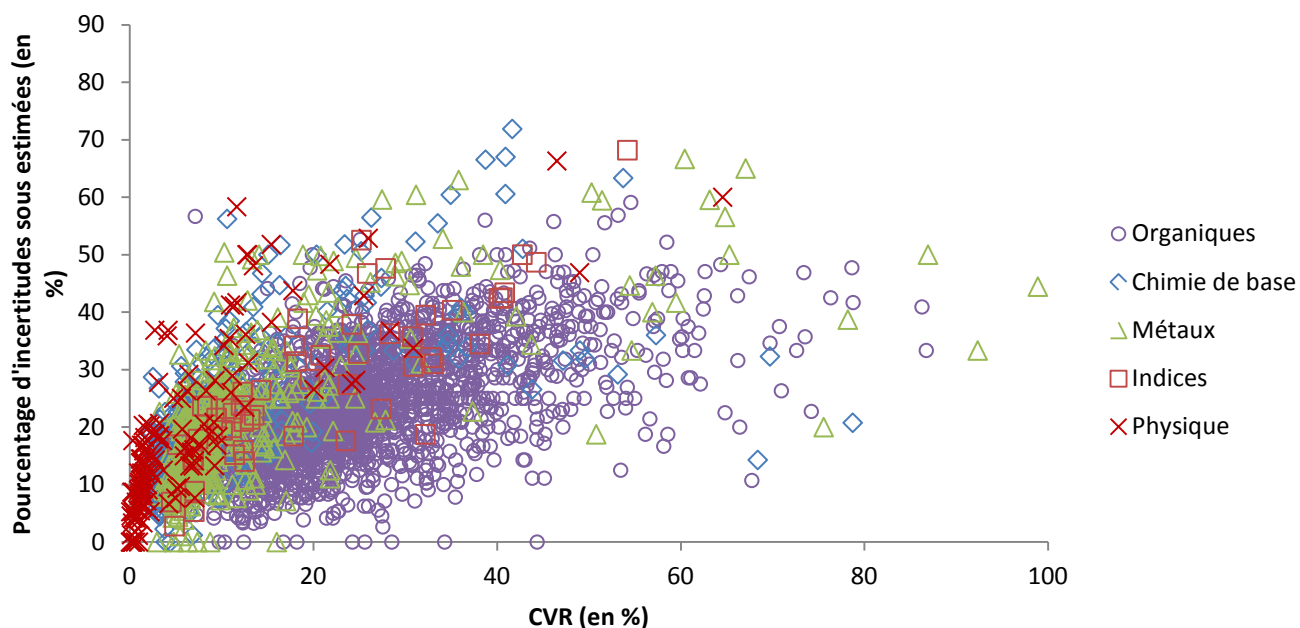


Figure 33 : graphique de répartition du pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction de CVR par famille de paramètres

Pour chaque famille de paramètres, si le coefficient de variation augmente, le pourcentage d'incertitudes sous-estimées augmente aussi.

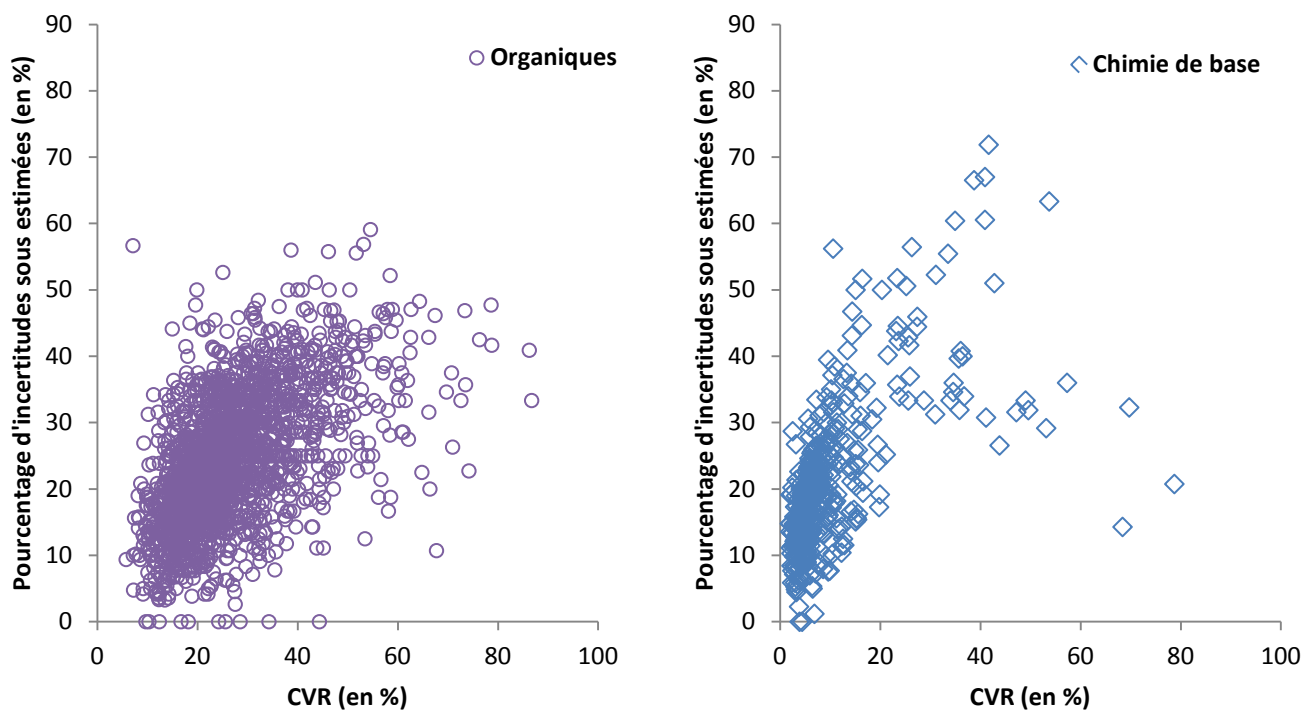


Figure 34 : graphiques de répartition du pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction de CVR pour les organiques et la chimie de base

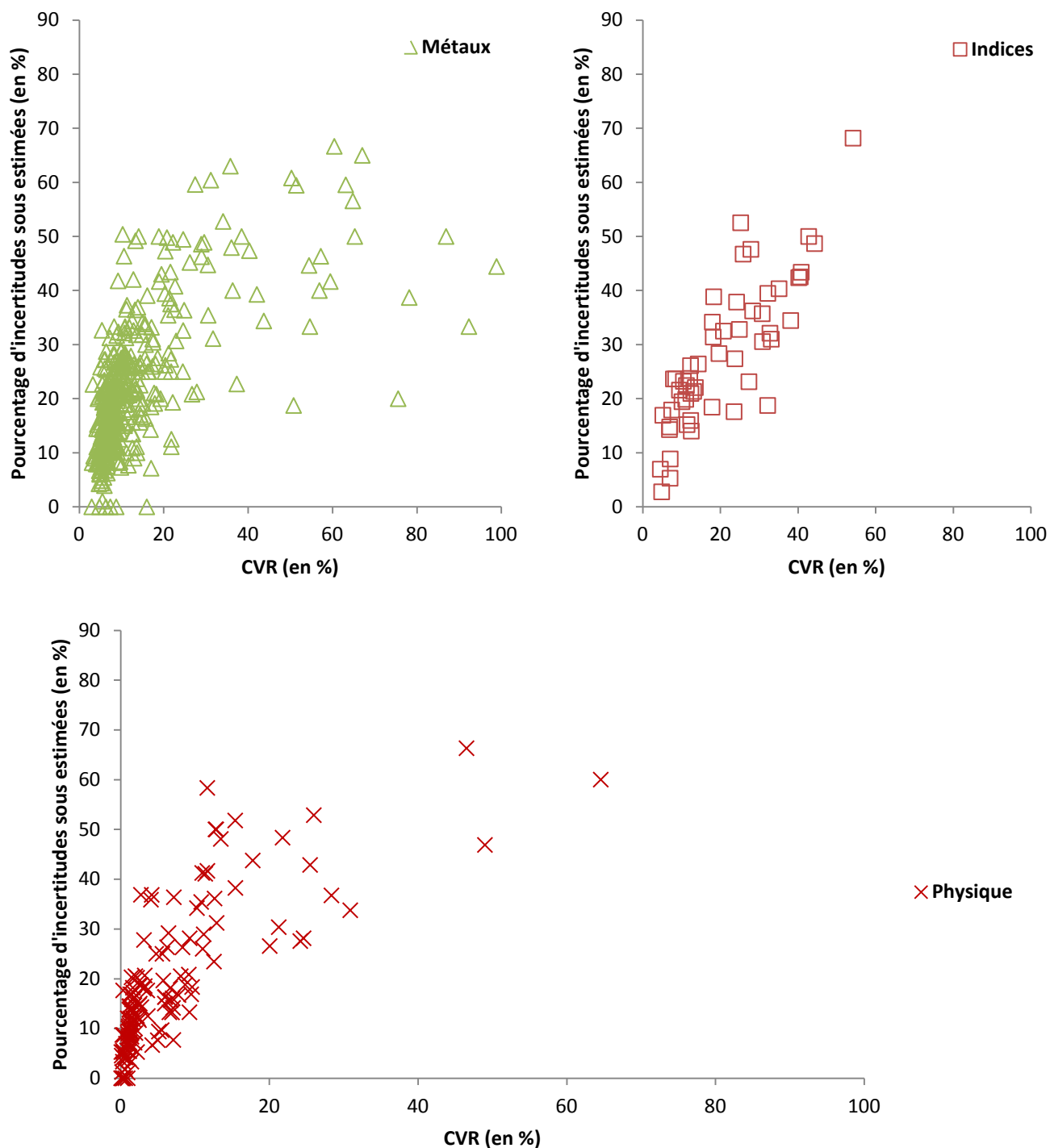


Figure 35 : graphiques de répartition du pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction de CVR pour les métaux, les indices et les mesures physiques

Le pourcentage d'incertitudes sous-estimées varie donc en fonction du type de paramètre mis en œuvre mais également en fonction de la reproductibilité des résultats.

5.3. Pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction de la matrice et de la famille de paramètre

Nous avons également étudié le pourcentage d'incertitudes sous-estimées en fonction du type de matrice. Pour rappel, ce ne sont pas systématiquement les mêmes paramètres qui sont mis en œuvre sur chaque matrice, notamment pour les mesures physiques et les indices. L'effet du type de matrice sur le pourcentage d'incertitudes sous-estimées est donc fortement corrélé aux paramètres mis en œuvre sur chaque matrice.

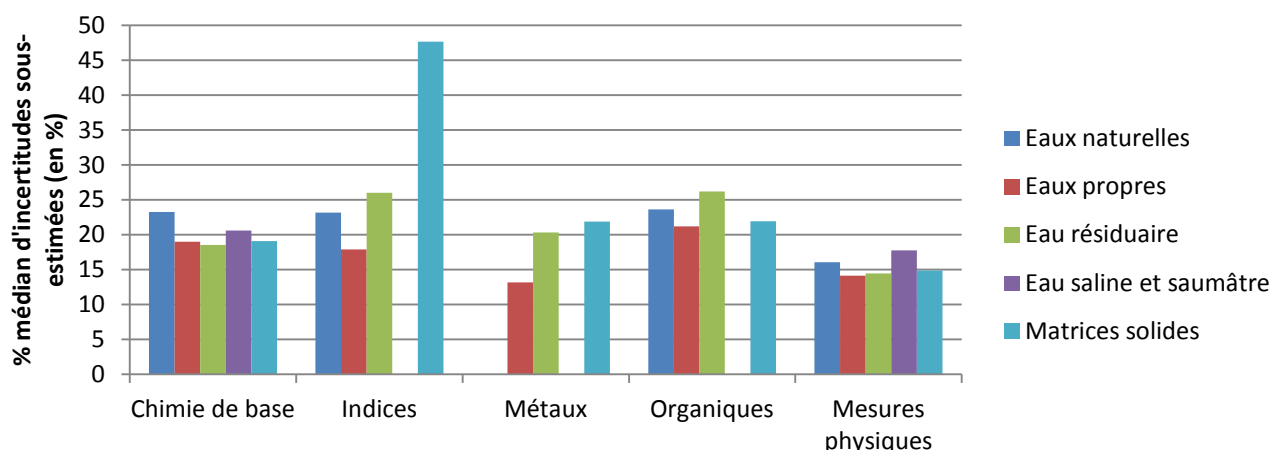


Figure 36 : diagramme en bâtons pourcentages d'incertitudes sous-estimées médians par famille de paramètres et par matrice

Par exemple, pour les indices on observe que le pourcentage d'incertitudes sous-estimées est nettement plus élevé sur matrices solides. Cependant, sur matrices solides il n'y a que l'indice hydrocarbures totaux qui a été mis en œuvre. Le pourcentage élevé d'incertitudes sous-estimées peut être dû uniquement à ce paramètre et pas à la matrice mise en œuvre. Nous avons toutefois pu observer que le type de matrice a certainement un effet pour ce paramètre (voir graphique ci-dessous).

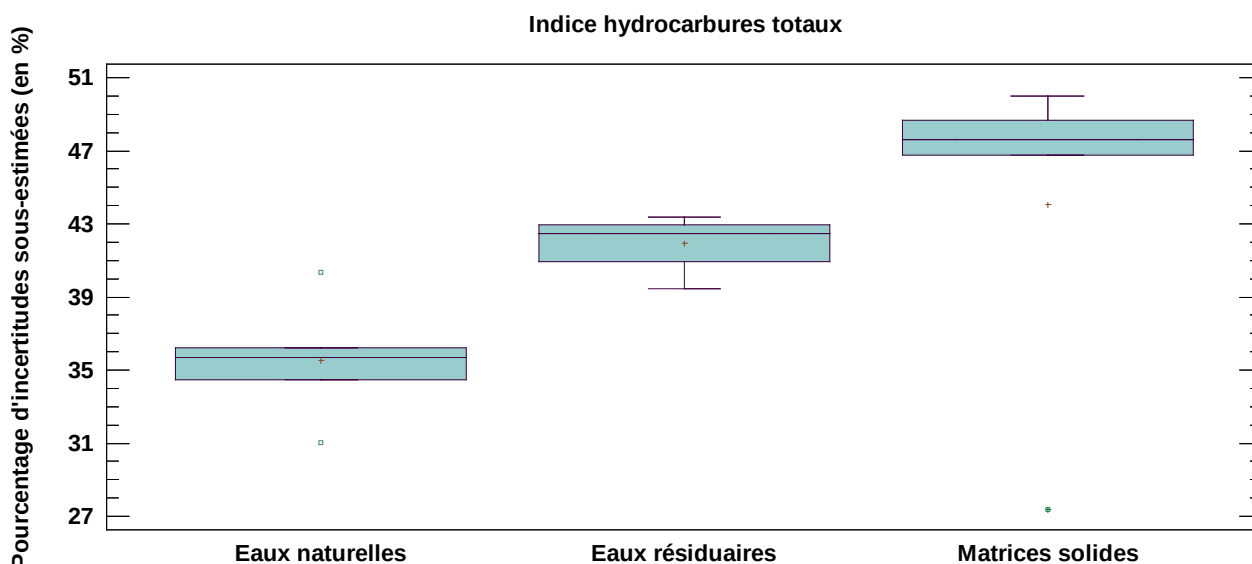


Figure 37 : boîte à moustaches du pourcentage d'incertitudes sous-estimées par matrice pour l'indice hydrocarbures totaux

Pour les familles de paramètres qui sont bien répartis sur chaque matrice, c'est-à-dire les métaux et les organiques, nous avons testé la significativité des écarts entre les pourcentages d'incertitudes sous-estimées sur chaque matrice.

Pour les métaux, le pourcentage d'incertitudes sous-estimées est plus faible sur eaux propres que sur eaux résiduares ou sur matrices solides.

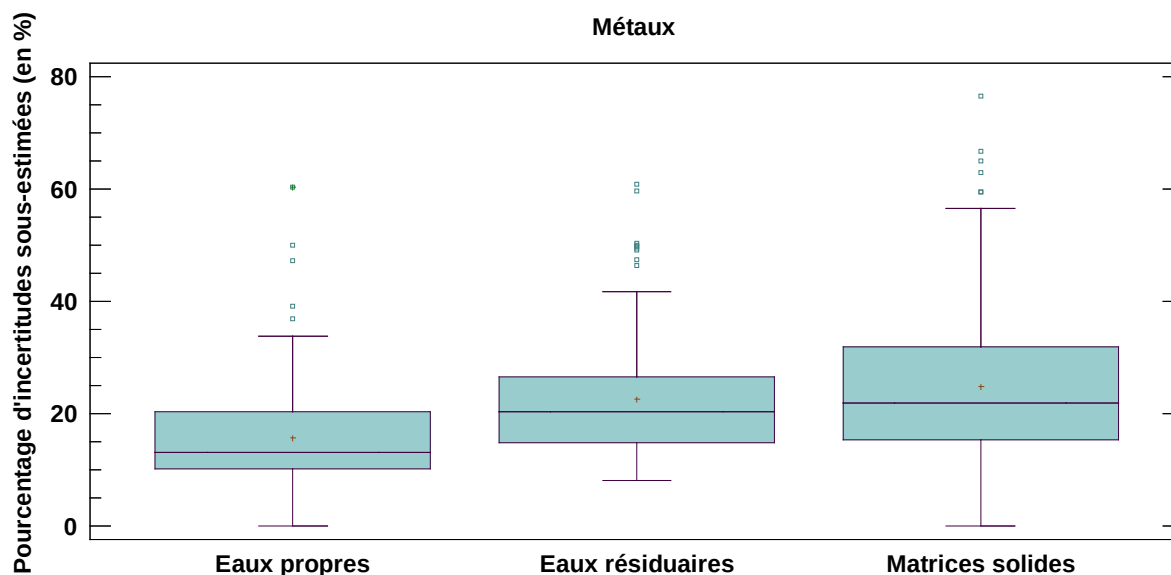


Figure 38 : boîte à moustaches du pourcentage d'incertitudes sous-estimées par matrice pour les métaux

Matrices	% d'incertitudes sous-estimées médian pour les métaux
Eaux propres	13%
Eaux résiduares	20%
Matrices solides	22%

Pour les micropolluants organiques, les pourcentages d'incertitudes sous-estimées sont significativement différents hormis entre les eaux propres et les matrices solides.

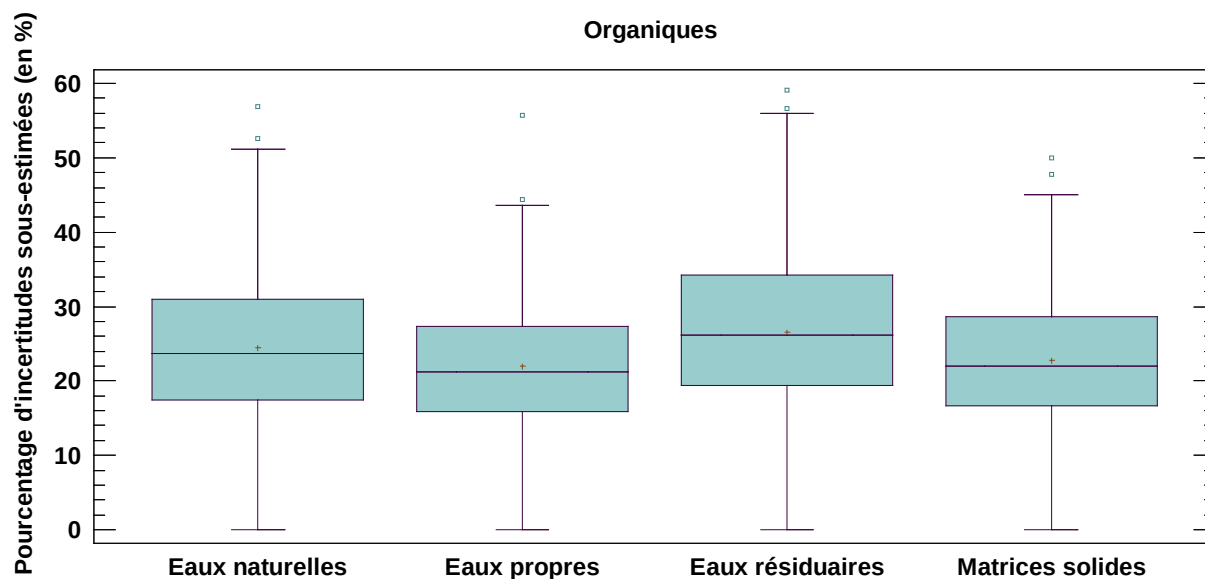


Figure 39 : boîte à moustaches du pourcentage d'incertitudes sous-estimées par matrice pour les organiques

Cependant, même si ces écarts sont statistiquement significatifs, ils sont également assez faibles.

Matrices	% d'incertitudes sous-estimées médian pour les organiques
Eaux naturelles	24%
Eaux propres	21%
Eaux résiduaire	26%
Matrices solides	22%

5.4. Evolution du pourcentage d'incertitudes sous-estimées médian depuis 2013

Nous avons étudié l'évolution du pourcentage d'incertitudes sous-estimées depuis 2013 pour voir s'il y avait eu une amélioration de l'estimation des incertitudes.

Nous pouvons noter une légère diminution des incertitudes sous-estimées lors de ces trois années. En 2013, le pourcentage d'incertitudes sous estimées médian était de 23%, en 2013 il est passé à 21,5% en 2014 puis à 20,5% en 2015. Cette baisse est réduite mais significative.

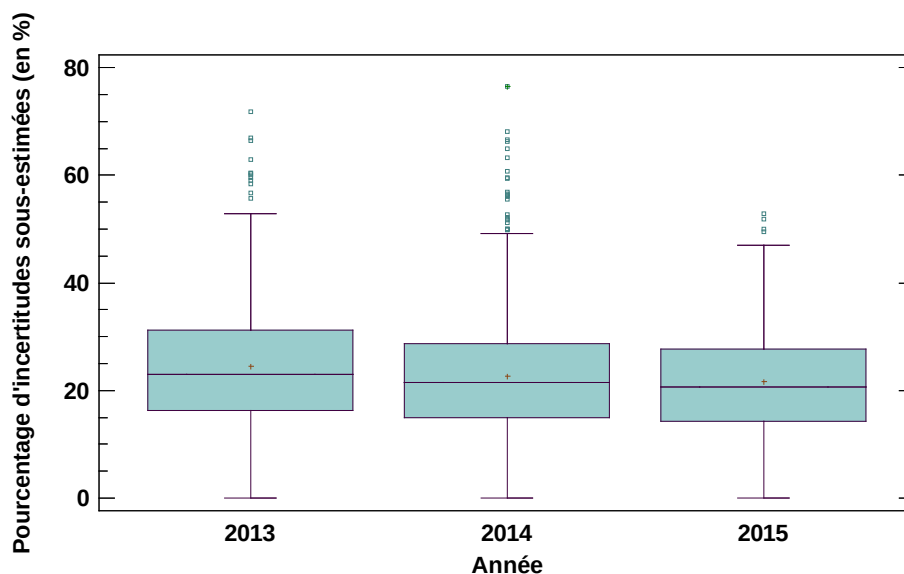


Figure 40 : boîte à moustaches du pourcentage d'incertitudes sous-estimées par année

Cette tendance est différente en fonction du type de paramètre et notamment pour les indices pour lesquels il y a eu une très forte baisse en 2015 (30,5% d'incertitudes sous-estimées en 2013 et 16,5% en 2015). Pour les autres familles de paramètres les tendances à la baisse sont équivalentes hormis pour les mesures physiques pour lesquels il n'y a pas eu d'évolution significative.

Pourcentage d'incertitudes sous-estimées médian					
Année	Métaux	Organiques	Chimie de base	Mesures physiques	indices
2013	20,5%	25,5%	19,5%	14,5%	30,5%
2014	17,5%	22,5%	19%	15%	27,5%
2015	14%	22,5%	16%	15%	16,5%

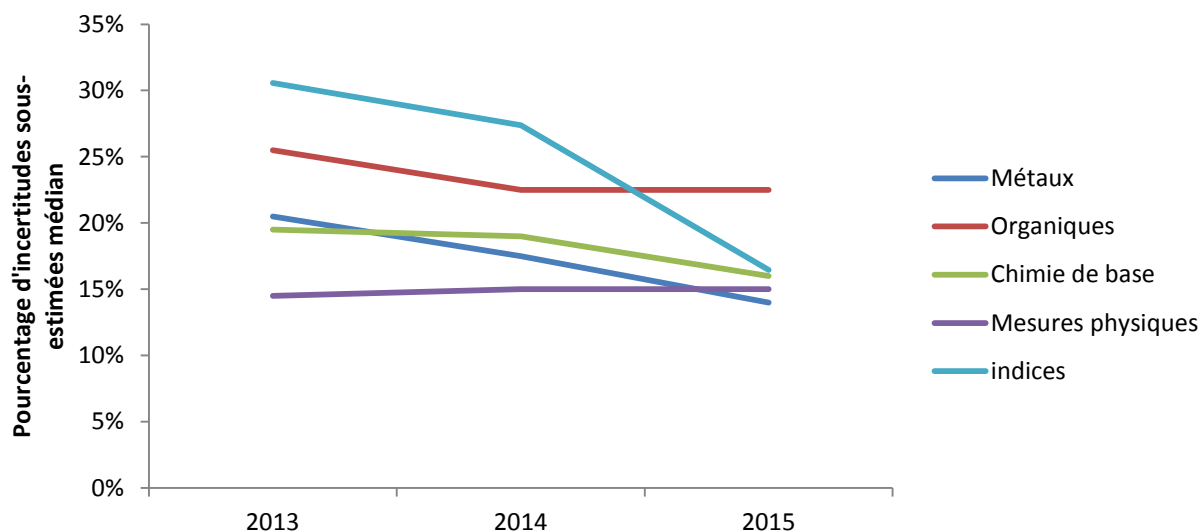


Figure 41 : évolution des % d'incertitudes sous-estimées médian entre 2013 et 2015 par famille de paramètres

6. SYNTHÈSE ET CONCLUSION

Vous trouverez dans les tableaux ci-après les statistiques observées en fonction du type de paramètre, de la nature des échantillons ainsi que leur évolution entre 2013 et 2015 pour :

- les pourcentages de résultats rendus avec une incertitude ;
- l'incertitude relative élargie ($k=2$) médiane ;
- les pourcentages d'incertitudes sous-estimées ($z\text{-scores} \geq |2,00|$).

Famille	% de résultats rendus avec une incertitude	Incertainde relative élargie médiane ($k=2$)	% d'incertitudes sous-estimées
Chimie de base	70%	10%	19%
Métaux	75%	14%	19%
Organiques	82%	30%	24%
Indices	77%	20%	26%
Mesures physiques	64%	5%	15%

Concernant l'examen de ces données en fonction de la nature des échantillons analysés nous avons pu étudier uniquement les métaux et les organiques. Pour les autres familles de paramètres, il y a une forte corrélation entre la matrice et les paramètres mis en œuvre (ce ne sont pas les mêmes paramètres qui sont mis en œuvre sur chaque matrice) ce qui rend dangereux les conclusions qui peuvent être tirées. Le tableau ci-dessous présente les statistiques obtenues en fonction de la matrice pour les organiques et les métaux.

Organiques

Matrice	% de résultats rendus avec une incertitude	Incertainde relative élargie médiane ($k=2$)	% d'incertitudes sous-estimées
Eaux naturelles	86%	30%	24%
Eaux propres	82%	29%	21%
Eaux résiduelles	82%	30%	26%
Matrices solides	80%	30%	22%

Métaux

Matrice	% de résultats rendus avec une incertitude	Incertainde relative élargie médiane ($k=2$)	% d'incertitudes sous-estimées
Eaux propres	75%	10%	13%
Eaux résiduelles	74%	12,5%	20%
Matrices solides	76%	16,25%	22%



Le tableau ci-dessous reprend ces données de 2013 à mi-2015 tout type de paramètres et toutes matrices confondues.

	2013	2014	mi-2015
% de résultats rendus avec une incertitude	77%	79%	81%
Incertitude relative élargie médiane (k=2)	25%	29%	30%
% d'incertitudes sous-estimées	23%	22%	21%

La conclusion qui peut être tirée de ce premier bilan est que les laboratoires participants à nos essais ont tout de suite très majoritairement souhaité évaluer leurs incertitudes de mesure comme en témoigne le pourcentage élevé de résultats rendus avec une incertitude de mesure ; pourcentage qui augmente encore au cours des années.

Les incertitudes estimées par les laboratoires fluctuent logiquement en fonction du type d'analyse mise en œuvre, avec des incertitudes plus faibles pour les mesures physiques et plus élevées pour les organiques. Le type de matrice peut également avoir un effet sur les incertitudes estimées, notamment pour les métaux pour lesquels les incertitudes sont plus élevées sur les eaux résiduaires et les matrices solides que sur eaux propres (pas d'étape de mise en solution, donc moins d'incertitude dans l'analyse). Nous avons aussi pu observer que l'incertitude médiane rendue avait légèrement augmentée de 2013 à 2015.

Les pourcentages d'incertitudes sous-estimées ont diminué entre 2013 et 2015 (baisse réduite mais significative comme signalé dans le paragraphe 5.4). Ces pourcentages d'incertitudes sous-estimées sont globalement autour de 20%. Ceci démontre que la grande majorité des laboratoires maîtrise bien l'estimation de leurs incertitudes. A noter qu'une partie de ces 20% d'incertitudes sous-estimées sont dus à des erreurs analytiques ponctuelles qui ne sont pas à prendre en compte dans les bilans d'incertitudes (comme par exemple un facteur de dilution oublié). Ce pourcentage d'incertitudes sous-estimées est donc en réalité plus faible. Il varie légèrement en fonction du type de paramètre et de la matrice mais également en fonction de la reproductibilité des résultats (le pourcentage d'incertitudes sous-estimées augmente lorsque la reproductibilité des résultats se dégrade).



ANNEXES

A.1. Zêta-score

Note sur l'utilisation de zêta-score avec la valeur de consensus comme valeur assignée :

Dans la version de 2005 de la norme ISO 13528 « Méthodes statistiques utilisés dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires », il était mentionné que la valeur de consensus ne devait pas être utilisée pour le calcul de zêta-score en raison de la corrélation entre la valeur de consensus et le résultat du laboratoire. Contrairement à ce que préconisait la norme à l'époque, AGLAE a jugé que l'erreur faite en raison de cette corrélation était négligeable. La dernière version de la norme, parue en octobre 2015, nous a donné raison car il est maintenant stipulé que le calcul de zêta-scores peut être effectué avec la valeur de consensus comme valeur assignée, d'autant plus que des statistiques robustes sont utilisées.

Le zêta-score est un paramètre statistique qui permet de caractériser la pertinence de l'estimation de l'incertitude de mesure associée au résultat : son objectif est donc de vérifier la fiabilité des estimations de l'incertitude de mesure réalisées par les laboratoires. Cet indicateur s'interprète de la même façon qu'un z-score dans le sens où les valeurs critiques sont les mêmes, à savoir 2,00 et 3,00. Un zêta-score supérieur à 3,00 ou plusieurs zêta-scores supérieurs à 2,00 indiquent que l'estimation de l'incertitude de mesure est sous-estimée : l'incertitude calculée n'est pas suffisamment grande pour expliquer l'écart entre un résultat d'analyse et la valeur assignée (consensus) au matériau lors de l'essai.

Le calcul du zêta-score se fait selon :

$$z\grave{e}ta = \frac{x - m}{\sqrt{u_x^2 + u_m^2}}$$

avec :

x : le résultat du laboratoire

m : la valeur assignée

u_x : l'incertitude-type du résultat du laboratoire

u_m : l'incertitude sur la valeur assignée (consensus)

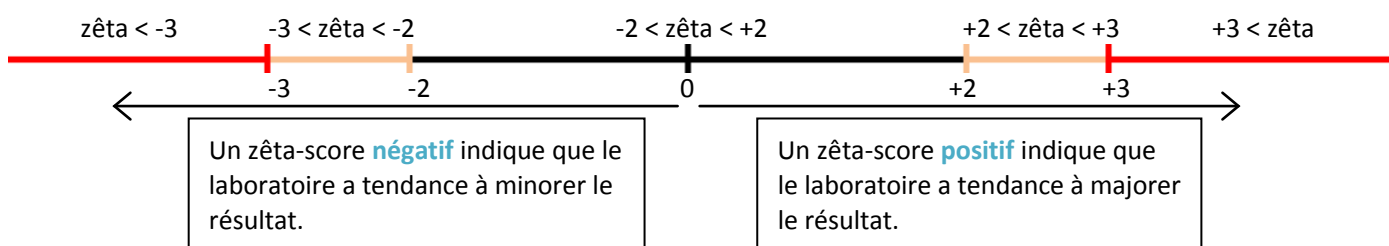
Interprétation du zêta-score :

$ z\grave{e}ta < 2$
$2 \leq z\grave{e}ta < 3$
$3 \leq z\grave{e}ta $

Votre incertitude permet de recouvrir la valeur assignée

Votre incertitude ne permet pas de recouvrir la valeur assignée au risque d'erreur de 5%

Votre incertitude ne permet pas de recouvrir la valeur assignée au risque d'erreur de 1%



Exemple de calcul :

Essai interlaboratoires :

Paramètre : Al
Matrice : eau propre
Unité : µg/L

Valeur de consensus (m) : 195
Incertitude-type (um) : 2,5

Analyse d'un laboratoire :

- Flacon 1, réplique 1 : 200,7
- Flacon 1, réplique 2 : 200,8
- Flacon 2, réplique 1 : 201,2
- Flacon 2, réplique 2 : 202,1
→ moyenne (mk) : 201,2
- Incertitude **relative élargie**
rendue par le laboratoire pour
les 4 analyses : 10 %

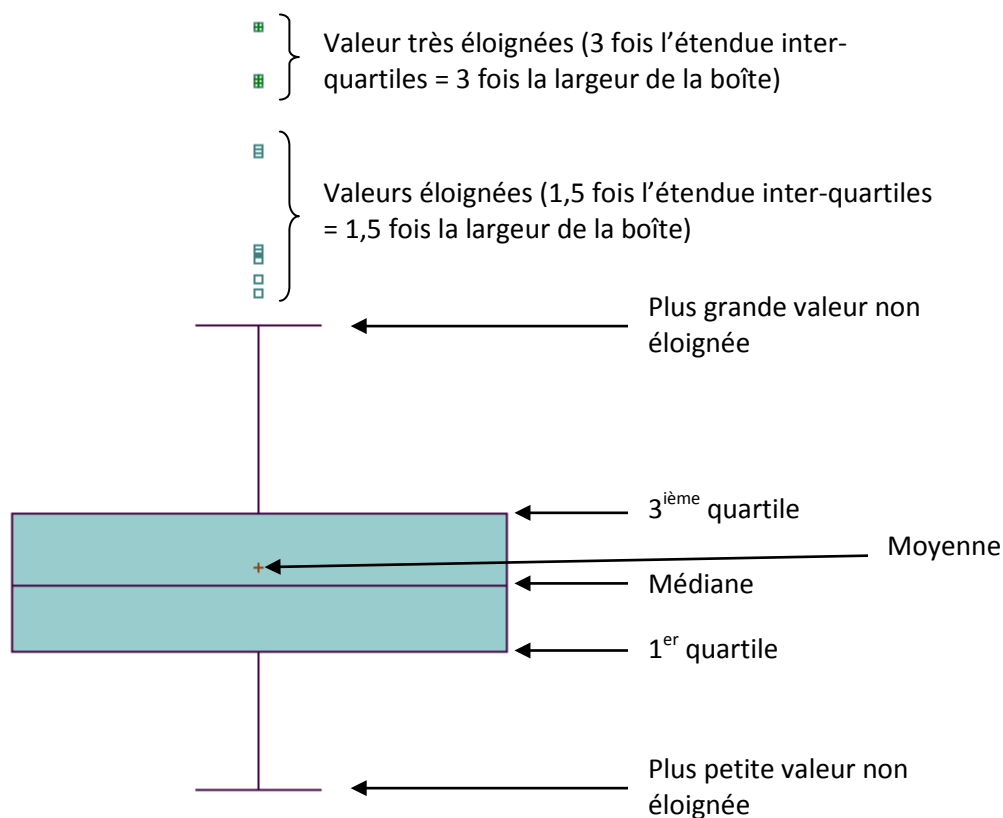
Calcul du zêta-score pour la réplique 1 du flacon 1 :

$$z\grave{e}ta = \frac{200,7 - 195}{\sqrt{2,5^2 + \left(\frac{10\% \times 200,7}{2}\right)^2}} = +0,55$$

De la même façon on calcule le zêta-score des autres résultats.

A.2. Boîte à moustaches

La boîte à moustaches (Box & Whiskers Plot), est souvent utilisée pour représenter schématiquement la distribution d'une variable. Pour un jeu de données, elle permet de représenter la médiane, les quartiles (1^{er} et 3^{ème}), les valeurs minimales et maximales et les valeurs éloignées.



A.3. Courbe de densité de Kernel

En statistique, l'estimation par noyau (ou encore courbe de densité de Kernel) est une méthode non paramétrique d'estimation de la densité de probabilité d'une variable aléatoire. Elle généralise la méthode d'estimation par histogramme et permet de représenter la fonction de densité de probabilité à partir d'un jeu de données.

