

Exemples d'applications de l'estimation des incertitudes sur des essais chimiques sur lait et produits laitiers

Résumé de l'intervention de Ph TROSSAT (CECALAIT) lors de l'assemblée générale 2004

Parmi les différents modes d'estimation possibles, 3 voies d'approche sont fréquemment rencontrées dans les laboratoires d'essais :

- L'analyse du processus de mesure et l'application d'une loi de propagation sur les sources d'incertitude.
- L'utilisation des valeurs de fidélité de la méthode
- L'utilisation des critères de performance obtenus lors de la participation à des essais d'aptitude

1) La voie utilisant l'application d'une loi de propagation :

Les différentes étapes de cette approche sont :

- Une caractérisation du processus d'essai qui définit les moyens nécessaires à la réalisation de l'essai considéré (objet, outils, environnement, méthode et compétences)
- Un inventaire des causes d'erreurs et la possibilité de l'application de correction pour annuler ces erreurs.
- La réalisation d'un budget d'incertitude en appliquant une loi de propagation à l'estimation de chaque composante d'incertitude.

Exemple de la détermination de la teneur en MG par la Méthode Rose Gottlieb.

CARACTERISATION DU PROCESSUS D'ESSAI

Méthode : Détermination de la teneur en matière grasse par la méthode ROSE GOTTLIEB

1 - OBJET Echantillons de lait
2 - OUTILS - Bain d'eau 40°C - Balance classe I - Tubes 150 ml + ballons - évaporateur rotatif - Etuve 102°C
3 - ENVIRONNEMENT Laboratoire de chimie régulé en température
4 - METHODE Attaque ammoniacale d'une prise d'essai de lait, extraction de la matière grasse par un mélange de solvants. Elimination de la phase étherée par évaporation et étuvage et pesée du résidu.
5 - COMPETENCES Opérateur habilité

BUDGET PREVISIONNEL D'INCERTITUDE

Méthode: Détermination de la teneur en matière grasse par la méthode de ROSE GOTTLIEB (g/kg)

Origine	Composante d'incertitude
A : REPETABILITE (Sr/\sqrt{n})	$0,067/\sqrt{2} = 0,047$
B : CAUSES IDENTIFIEES - B1 : Justesse de la balance → B11 : pesée de la prise d'essai ± 2 mg : soit 0,018 % pour une pesée de 11 g. Pour un lait à 40 g/kg de MG : ± 0,0072 g/kg → B12 : pesée finale ± 2 mg: soit 0,5% pour 400 mg de résidu. Pour un lait à 40 g/kg de MG : ± 0,20 g/kg - B2 : Indication numérique pesée finale 0,1 mg / 400 g → ± 0,01 g/kg - B3 : Tolérance poids constant 0,5 mg → ± 0,025 g/kg	<u>Loi rectangle</u> $0,0072/\sqrt{3} = 0,042$ <u>Loi rectangle</u> $0,20/\sqrt{3} = 0,115$ $0,01/2\sqrt{3} = 0,0289$ <u>Loi rectangle</u> $0,025/\sqrt{3} = 0,0144$
INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE	0,135 g/kg

* cas particulier de l'incertitude type pour les indications numériques, où l'incertitude type = $a/2\sqrt{3}$

INVENTAIRE DES CAUSES D'ERREURS

Méthode: Détermination de la teneur en matière grasse par la méthode de ROSE GOTTLIEB

Cause d'erreur identifiée	Correction oui/non
1 – MESURANDE Représentativité de la prise d'essai	non
2 – INSTRUMENTS DE MESURE - Balance → justesse → Indication numérique - Etuve à 102 °C	non non non
3 – METHODE DE MESURE - Rendement d'extraction - Modalités d'agitation - Tolérance sur le poids constant	non non non
4 – GRANDEURS D'INFLUENCE Température du laboratoire	non

L'incertitude élargie $U(y)$ est égale à l'incertitude composée $u_c(y)$ x k (coefficient d'élargissement)

$$U(y) = 2 \times 0,135 = 0,27 \text{ g/kg}$$

2) La voie utilisant les valeurs de fidélité des méthodes :

Le principe de cette approche est d'assimiler l'écart type de reproductibilité de la méthode utilisée à l'incertitude type composée $[u_c(y)]$.

Donc l'incertitude élargie $U(y) = k \times SR$ ($k = 2$)

Exemples :

- Détermination de la teneur en MG par la méthode Rose Gottlieb : $SR = 0,144 \text{ g/kg} \rightarrow U(y) = 0,29 \text{ g/kg}$

- Détermination de la teneur en matière sèche par étuvage : $SR = 0,072 \text{ g/100 g} \rightarrow U(y) = 0,14 \text{ g/100 g}$

3) La voie utilisant les résultats de performance obtenus dans des essais d'aptitude :

Le principe de cette approche est d'utiliser les informations relatives à la répétabilité de la méthode (S_r), la justesse (biais moyen) et la dispersion (Ecart type) observées lors de la participation à des essais d'aptitude afin d'estimer une incertitude type composée.

- $u^2(x) = S_r^2/n$

- Calcul des valeurs limites maximales supérieures et inférieures = $\bar{d} \pm 2 S_d$. L'incertitude type est calculée à l'aide d'une loi rectangle : $u^2(y) = [(a^2/3)]$, a étant la valeur de la limite (supérieure ou inférieure) la plus grande (en valeur absolue).

$$u^2_c(y) = u^2(x) + u^2(y)$$

Cette approche pourra se faire en utilisant des valeurs « moyennes » de performance obtenues par la prise en compte de résultats de participation à plusieurs essais d'aptitude afin d'accroître la pertinence de l'estimation.

Exemple de la détermination de la teneur en MG par la méthode Rose Gottlieb

MATIERE GRASSE EXTRACTION

Nom	d	Sd	SL	Lim sup	Lim inf
1	0,02	0,07	0,05	0,16	-0,12
2	0,07	0,11	0,07	0,29	-0,15
3	0,15	0,06	0,08	0,27	0,03
4	0,04	0,10	0,05	0,24	-0,16
Moyenne	0,07	0,09	0,06	0,24	-0,10

$$u^2_c(y) = 0,06^2/2 + 0,24^2/3 = 0,0210 \text{ et } u_c(y) = 0,15$$
$$U(y) = 2 \times 0,15 = 0,30 \text{ g/kg.}$$

CONCLUSION

Bien qu'étant bien décrite dans le GUM, l'approche utilisant la loi de propagation est très certainement la plus difficile à mettre en place dans un laboratoire d'essai. De plus, certaines composantes d'erreurs (interactions matière réactifs par exemple) sont impossibles à quantifier.

L'utilisation des valeurs de fidélité peut être une méthode simple. Le laboratoire devra cependant appliquer la méthode telle qu'elle est décrite et vérifier qu'il prescrit aux limites qu'il utilise pour estimer l'incertitude (en matière de fidélité). En tout état de cause, l'incertitude calculée ne sera pas complètement propre au laboratoire.

L'utilisation de résultats d'essais d'aptitude, bien que nécessitant un nombre de données assez importantes permettra d'obtenir une estimation réaliste des performances du laboratoire.