

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

I. RAPPEL DE DÉFINITIONS

I.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.

I.2. FIDÉLITÉ - RÉPÉTABILITÉ - REPRODUCTIBILITÉ - PRÉCISION

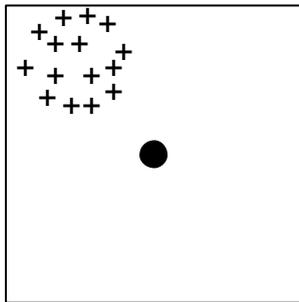
La fidélité est l'aptitude de la méthode à donner des résultats les plus proches possibles lors d'analyses répétées d'un même échantillon. On distingue :

- **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.

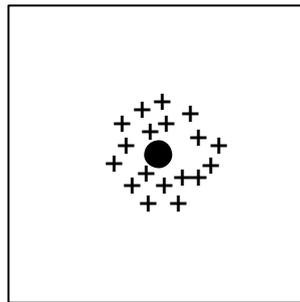
Exemple

- 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.

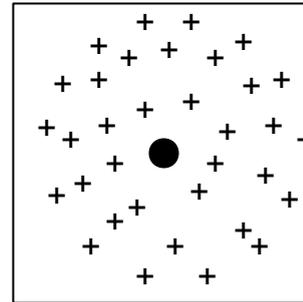
 1/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
---	---	--



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 : $i^{\text{ème}}$ 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 %.

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].

I.3. INCERTITUDE GLOBALE (OVERALL UNCERTAINTY - OU)

La norme EN 482 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).

I.4. 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.

I.5. LIMITE DE DÉTECTION [2]

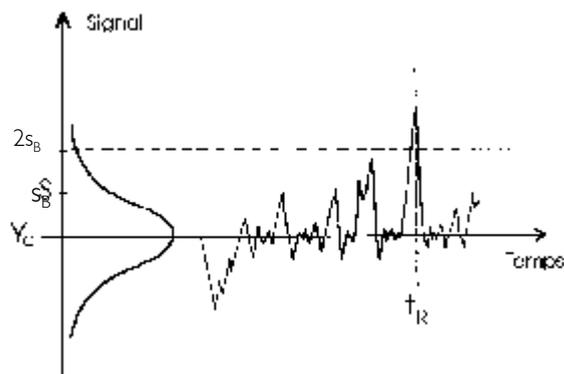
Principe - Exemple d'une méthode chromatographique

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 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 %...).

3/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
------	---	--



En fait, pour tenir compte d'une distribution qui n'obéirait pas à une loi normale, on utilise généralement un coefficient 3.

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

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 μ L 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.

4/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
------	---	--

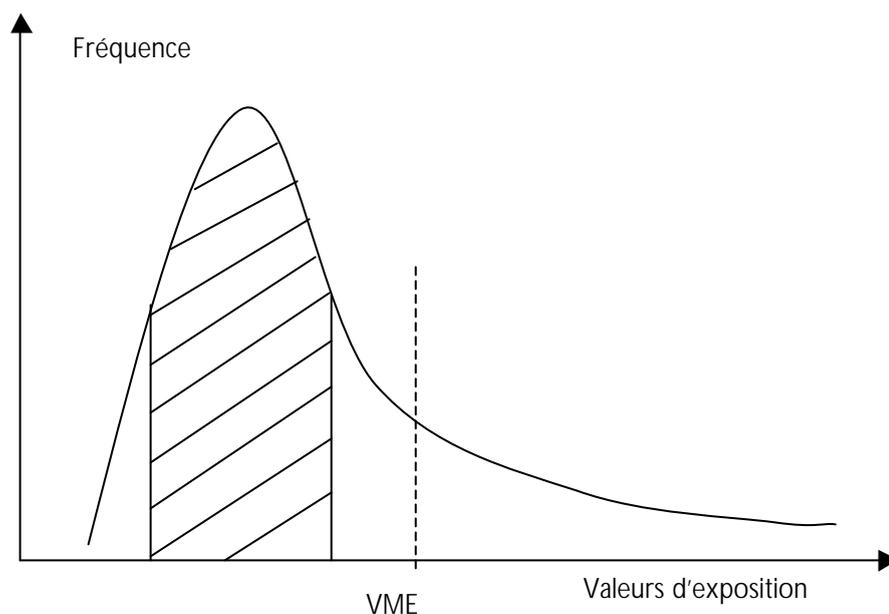
2. SOURCES D'ERREUR DANS LE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

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].



Il est à noter que, lorsque l'on se trouve dans le cas d'une distribution comme ci-dessus, si l'on effectue un petit nombre de mesures il est probable que l'on obtiendra une majorité de résultats dans la partie hachurée correspondant au maximum de fréquence.

On peut remarquer sur un exemple de ce type qu'il faudra un grand nombre de mesures pour démontrer une surexposition, ce nombre étant d'ailleurs d'autant plus grand que la VME sera plus éloignée du maximum de la courbe de distribution des valeurs d'exposition.

5/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
------	---	--

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 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 :

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

(A 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).

On peut également utiliser une approche graphique en déterminant la droite de Henry qui permettra de vérifier la distribution (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° percentile et l'écart-type géométrique par le rapport des valeurs au 84° et au 50° percentile (ou du 50° percentile au 16°) [4].

Pour l'exploitation des données d'exposition, on peut également utiliser un logiciel du type ALTREX [5], [6], 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"](#)).

6/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
------	---	--

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]

A 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.

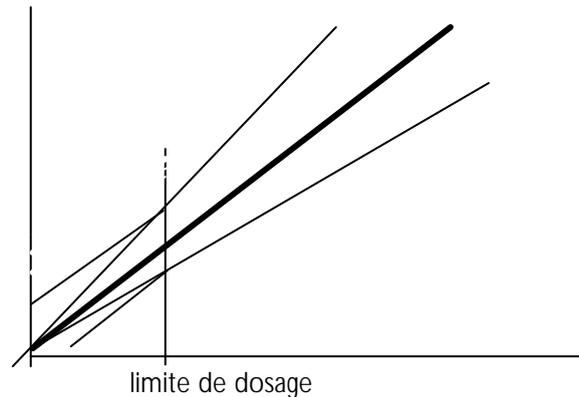
Pour les erreurs aléatoires dépendantes de l'instrumentation avec la plupart des méthodes modernes d'analyse, on a des fluctuations, dites fluctuations de la source (flicker noise), qui ont la propriété d'être pratiquement proportionnelle au signal. Il s'ensuit que l'écart-type est lui même proportionnel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

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

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

7/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
------	---	--

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.

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 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 TOTALE

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.

8/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
------	---	--

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 globale 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 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 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 totale 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].

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 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 pouvoir diminuer l'incertitude des résultats et obtenir une évaluation plus fiable de l'exposition pour prendre en compte en particulier des fluctuations environnementales.

9/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
------	---	--

4. 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, 14p.
- [14] XP X 07-020. Juin 1996. Normes fondamentales. Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure Paris-La Défense, AFNOR, 1996, 13p.
- [15] NF X 07-001. Décembre 1994. Normes fondamentales. Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de la métrologie. Paris-La Défense, AFNOR, 1994, 62p.

10/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
-------	---	--

ANNEXE EXEMPLE D'INCERTITUDE DES RÉSULTATS D'ANALYSE DES AÉROSOLS DE MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES 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.

I. 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 :

I.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.

I.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) sr_v sur le volume (v) était inférieure à 1%. C'est cette valeur qui est retenue pour le calcul d'incertitude.

I.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 liée au bruit de fond (représentée par l'écart-type s_0 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_{qc} sur les mesures d'un étalon de contrôle $ETA_{qc} > 10 \times s_0$ (limite de dosage instrumentale)).

I.4. L'erreur sur le volume d'air prélevé

Comme indiqué dans le paragraphe 2.4. "Incertitude globale", 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).

11/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
-------	--	---------------------------------

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 $C_f = C_v - C_{ED}$).

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 recombiné 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.

12/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
-------	---	--

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	
A chaque série d'analyses	≥1	C _{ED}	≥6	C ₀ s ₀	≥6	C _{qc} sr _{qc}	0		≥6	C _B s _B	$C_F = C_B - C_{ED}$ $s_F = \sqrt{(s_B^2 - s_0^2)}$

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 ≥ 10 filtres vierges, et en déduire pour tous les éléments la moyenne (C_v) et l'écart-type (s_v) 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, avec 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	
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 ETA_0 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 (IC_1) et sr_{qc} à la moitié du rapport de l'intervalle de confiance admis pour l'étalon de contrôle (IC_2) 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 $\mu g/mL$) pour le filtre prélevé
 d : facteur de dilution de la solution analysée
 C_B : concentration moyenne (en $\mu g/mL$) 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 $\mu g/mL$) (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 $\mu g/mL$).

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

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 :

14/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
-------	---	--

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

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

$$\left(\text{car } \frac{s_{x1}}{C_x} = \frac{s_v}{v} = sr_v = 0,01\right)$$

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

$$\left(\text{avec } \frac{s_{x2}}{C_x} = sr_{qc}\right)$$

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.

15/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
-------	---	--

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'UIC 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 globale 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%)

16/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
-------	---	--

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 $\mu\text{g/mL}$.

5.1. Paramètres de calcul

		Pb	Al
C_F	en $\mu\text{g/mL}$	0,000	7,52
C_B	en $\mu\text{g/mL}$	0,000	0,00
s_B	en $\mu\text{g/mL}$	0,005	1,07
s_0	en $\mu\text{g/mL}$	0,008	0,16
s_F	en $\mu\text{g/mL}$	0,000	1,05
sr_{qc}	en %	0,400	1,3

17/20	MÉTROPOL LE CALCUL D'INCERTITUDE DANS LES MÉTHODES DE MESURAGE DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE	Fiche G Mise à jour 12/09/00
-------	---	--

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 $\mu\text{g/mL}$	Q_F en $\mu\text{g/filtre}$	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	$1,50 \pm 0,24$	$0,0063 \pm 0,0012$
240	15	1	1	$15,00 \pm 0,40$	$0,0625 \pm 0,0065$
240	15	1	5	$75,0 \pm 1,6$	$0,313 \pm 0,032$
240	15	1	2,5	$37,50 \pm 0,85$	$0,156 \pm 0,016$
240	15	10	2,5	$375,0 \pm 8,1$	$1,56 \pm 0,16$
100	15	1	2,5	$37,50 \pm 0,85$	$0,375 \pm 0,038$

Pour l'aluminium

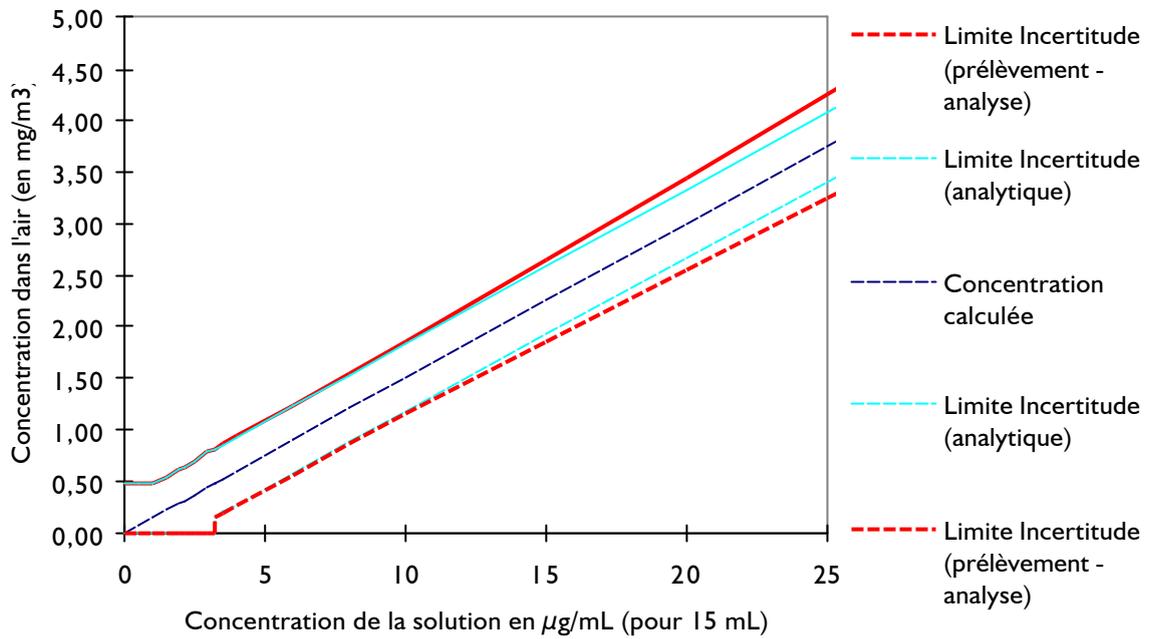
Volume d'air V en L	Volume v en mL solution	Facteur de dilution d	Al		
			C_x en $\mu\text{g/mL}$	Q_F en $\mu\text{g/filtre}$	C en mg/m^3
240	15	1	0,05	< 48	< 0,20
240	15	1	1	< 48	< 0,20
240	15	1	3	< 77	< 0,32
240	15	1	5	75 ± 32	$0,31 \pm 0,14$
240	15	1	20	300 ± 33	$1,25 \pm 0,19$
240	15	1	50	750 ± 40	$3,13 \pm 0,35$
240	15	10	50	7500 ± 240	$31,3 \pm 3,3$
100	15	1	50	750 ± 40	$7,50 \pm 0,85$

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

