

13^{ème} Congrès international de Métrologie 2007**Prise en compte de l'incertitude des concentrations étalons lors de l'estimation de la droite d'étalonnage – Incertitude d'une concentration prévue par la droite**

Estimate the linear calibration curve considering the uncertainty of the reference standards –
Uncertainty of a predicted concentration

C. YARDIN, LNE/DG/SCI
J. POULLEAU, INERIS

Laboratoire National de Métrologie et d'Essais,
1 rue Gaston Boissier,
75724 Paris cedex 15

La droite d'étalonnage $y_i = a + bx_i + \varepsilon_i$, où x_i représente la concentration étalon, y_i la réponse du système et ε_i un terme erreur, est généralement estimée par la méthode des moindres carrés ordinaires (MCO). Cette méthode suppose que la variable explicative x_i , ici la grandeur étalon, est mesurée sans incertitude ; les variables y et ε étant aléatoires.

Comme elle n'intègre pas l'incertitude de l'étalon, la méthode des MCO ne permet pas d'obtenir le "meilleur estimateur" des paramètres de la droite d'étalonnage. Surtout, l'incertitude d'une réponse et d'une concentration prévues sont sous-estimées.

Ce problème a été abordé dans la littérature statistique selon différentes approches - régression avec x aléatoire, modèle à erreurs sur les variables, ...- souvent limitées dans les ouvrages, à l'étape estimation des paramètres de la droite. En l'absence de synthèse et d'une présentation suffisamment complète, l'application des méthodes proposées n'est pas aisée.

Des méthodes, jugées adaptées, ont été analysées du point de vue de leurs propriétés et de leur faisabilité.

Les propriétés attendues, estimateur sans biais et à variance minimale, dépendaient des hypothèses sur la loi de x et notamment de sa corrélation avec le terme erreur ε . La taille de l'échantillon était considérée, la droite d'étalonnage étant ajustée avec un nombre limité de points.

L'incertitude d'une réponse et d'une concentration prévues ont été calculées en considérant l'ensemble des sources d'incertitude.

Ces méthodes ont été appliquées à deux exemples : étalonnage d'un système automatique de mesure des gaz à l'émission et calibration en chromatographie liquide ionique.

En conclusion, il était possible de proposer une méthode qui améliore l'estimation de la fonction d'étalonnage et d'une concentration prévue.