

FRONTA

28

Norme internationale



4259

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

● **Produits pétroliers — Détermination et application des valeurs de fidélité relatives aux méthodes d'essai**

Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test

Première édition — 1979-11-15

CDU 665.7 : 519.23 : 620.1

Réf. n° : ISO 4259-1979 (F)

Descripteurs : produit pétrolier, résultat d'essai, fiabilité, analyse statistique, définition

ISO 4259-1979 (F)

Prix basé sur 27 pages

AVANT-PROPOS

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme internationale ISO 4259 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*, et a été soumise aux comités membres en avril 1977.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Finlande	Pologne
Allemagne, R.F.	France	Portugal
Australie	Hongrie	Roumanie
Autriche	Inde	Royaume-Uni
Brésil	Iran	Turquie
Bulgarie	Israël	URSS
Canada	Italie	USA
Espagne	Japon	

Le comité membre du pays suivant l'a désapprouvée pour des raisons techniques :

Suède

SOMMAIRE	Page
0 Introduction	1
1 Objet et domaine d'application	1
2 Définitions.	1
3 Étapes de l'organisation d'un programme d'essai interlaboratoires pour la détermination de la fidélité d'une méthode d'essai.	2
3.1 Préparation d'un projet de méthode d'essai	3
3.2 Organisation d'un programme pilote avec au moins deux laboratoires	3
3.3 Organisation du programme interlaboratoires.	3
3.4 Exécution du programme interlaboratoires	3
4 Examen des résultats de l'essai interlaboratoires du point de vue de l'uniformité et des valeurs aberrantes	4
4.0 Introduction	4
4.1 Transformation des données.	4
4.2 Recherche des valeurs aberrantes.	5
4.3 Rejet de tous les résultats concernant un échantillon	6
5 Analyse de la variance et calcul des estimations de fidélité.	6
5.0 Introduction	6
5.1 Estimation des valeurs manquantes ou rejetées.	7
5.2 Test de rejet des résultats d'un laboratoire.	7
5.3 Analyse de la variance	7
5.4 Espérance des carrés moyens et calcul des estimations de fidélité.	9
5.5 Chapitre d'une méthode d'essai relatif à la fidélité.	11
6 Signification de la répétabilité r et de la reproductibilité R exposées dans les chapitres précédents	11
6.0 Introduction	11
6.1 Répétabilité r	11
6.2 Reproductibilité R	11
7 Spécifications.	12
7.1 But des spécifications	12
7.2 Établissement des spécifications	12

8 Contrôle de qualité et spécifications	13
8.0 Introduction	13
8.1 Marge de contrôle du fournisseur	13
8.2 Marge de contrôle du réceptionnaire	13
9 Règles de conformité et de non-conformité, en cas de désaccord	13
Annexes	
A Détermination du nombre d'échantillons requis	15
B Dérivation de la formule de calcul du nombre d'échantillons requis	16
C Notation et tests	17
D Exemple de procédure pour l'étude des résultats de la détermination de l'indice de brome	20
E Types de dépendance et transformations correspondantes	23
F Analyse de régression à une variable indépendante	24
G Règles d'arrondissement des résultats	27
H Explication des formules données en 6.1.2 et 6.2.2	28
Bibliographie	28

Produits pétroliers — Détermination et application des valeurs de fidélité relatives aux méthodes d'essai

0 INTRODUCTION

Pour les besoins de contrôle de qualité et pour vérifier leur conformité aux spécifications, les caractéristiques des produits pétroliers commerciaux sont contrôlées selon des méthodes d'essai normalisées de laboratoire. Deux ou plusieurs déterminations de la même caractéristique d'un échantillon donné, selon une méthode d'essai quelconque fixée, ne donnent généralement pas exactement le même résultat. Il est donc nécessaire de tenir compte correctement de ce fait, en parvenant à des estimations de base statistique de la fidélité d'une méthode, qui constituent une mesure objective du degré de concordance à attendre entre deux ou plusieurs résultats obtenus dans des conditions données.

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme internationale traite du calcul des estimations de fidélité et leurs applications aux spécifications. En particulier, elle contient les définitions des termes statistiques concernés (voir chapitre 2), les procédures à suivre dans l'organisation d'un programme d'essai interlaboratoires destiné à déterminer la fidélité d'une méthode d'essai (voir chapitre 3), la méthode de calcul de la fidélité à partir des résultats d'un tel programme (voir chapitres 4 et 5), et la procédure à suivre dans l'interprétation des résultats de laboratoire à la lumière à la fois de la fidélité des méthodes et des limites fixées dans les spécifications (voir chapitres 6 à 9).

On doit insister sur le fait que les procédures de la présente Norme internationale sont destinées à couvrir seulement les méthodes d'essai des produits pétroliers. Ces produits sont généralement homogènes et ne soulèvent pas normalement de difficiles problèmes d'échantillonnage. Il ne serait donc pas justifié de considérer que ces procédures puissent être appliquées à des domaines plus larges, par exemple aux solides hétérogènes.

2 DÉFINITIONS

Dans le cadre de la présente Norme internationale, les définitions suivantes sont applicables :

2.1 analyse de la variance : Technique qui permet de décomposer la variance totale d'une méthode en ses différents facteurs composants.

2.2 variance «entre laboratoires» : Lorsque des résultats obtenus par plus d'un laboratoire sont comparés, la dispersion est normalement plus importante que lorsque le même nombre d'essais est effectué par un seul laboratoire, et il y a des écarts entre les moyennes obtenues par les différents laboratoires. Ces écarts donnent lieu à la variance entre laboratoires qui est l'élément de la variance totale par les différences entre les valeurs moyennes obtenues par les différents laboratoires. (Il existe une définition correspondante pour la variance entre opérateurs.)

2.3 biais : Différence entre la valeur vraie (associée à la méthode d'essai) (voir 2.24) et la valeur connue (voir 2.8), lorsque celle-ci est disponible.

2.4 codage : Attribution d'un numéro différent pour chaque échantillon, ce même numéro étant valable pour les répétitions. Aucune autre identification ou information sur les échantillons n'est donnée à l'opérateur.

2.5 échantillon de contrôle : Échantillon prélevé au lieu où le produit est échangé, c'est-à-dire où la responsabilité de la qualité du produit passe du fournisseur au réceptionnaire.

2.6 degrés de liberté : Diviseur utilisé dans le calcul de la variance; une unité de moins que le nombre de résultats indépendants.

NOTE — La définition n'est strictement applicable que dans les cas les plus simples. Des définitions plus complètes sont en dehors de l'objet de la présente Norme internationale.

2.7 détermination : Exécution de la série d'opérations spécifiées dans la méthode d'essai et permettant d'obtenir une seule valeur.

2.8 valeur connue : Valeur quantitative réelle découlant de la préparation de l'échantillon.

NOTE — La valeur connue n'existe pas toujours, par exemple dans le cas d'essais empiriques tels que la détermination du point d'éclair.

2.9 moyenne; moyenne arithmétique : Pour une série donnée de résultats, somme des résultats divisée par leur nombre.

2.10 moyenne des carrés : Somme des carrés divisée par le nombre de degrés de liberté.

2.11 distribution normale : Distribution de probabilité d'une variable aléatoire continue X , telle que, si x est un nombre réel quelconque, la densité de probabilité est

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right)^2 \right] \quad \dots (1)$$

$$-\infty < X < +\infty$$

NOTE — μ est la valeur vraie et σ est l'écart-type de la distribution normale ($\sigma > 0$).

2.12 opérateur : Personne qui effectue normalement et régulièrement un essai particulier.

2.13 valeur aberrante : Résultat dont la valeur est suffisamment éloignée des autres résultats pour qu'il ne soit pas considéré comme faisant partie de l'ensemble des résultats.

2.14 fidélité : Étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises sur des produits identiques et dans des conditions déterminées. Le procédé est d'autant plus fidèle que la partie aléatoire des erreurs expérimentales qui affectent les résultats est moindre.

2.15 erreur aléatoire : Possibilité d'erreurs dans tout essai, en dépit du meilleur contrôle possible des variables.

2.16 réceptionnaire : Toute personne physique ou morale qui reçoit ou accepte le produit livré par le fournisseur.

2.17 répétabilité :

a) *Qualitativement*

Étroitesse de l'accord entre les résultats successifs obtenus dans l'exécution normale et correcte de la même méthode sur un produit identique soumis à l'essai, dans les mêmes conditions (même opérateur, même appareillage, même laboratoire et courts intervalles de temps).

NOTE — Les paramètres représentatifs de la dispersion de la population qui peut être associée aux résultats sont qualifiés du terme «répétabilité», par exemple écart-type de répétabilité, variance de répétabilité.

b) *Quantitativement*

Valeur à laquelle la différence absolue entre deux résultats individuels obtenus dans les conditions ci-dessus doit rester égale ou inférieure, pour une probabilité spécifiée; en l'absence d'autre indication, le niveau de probabilité est de 95 %.

2.18 répétition : Exécution d'une méthode d'essai plus d'une fois pour améliorer la fidélité et obtenir une estimation plus étroite de l'erreur d'échantillonnage. Une répétition doit être distinguée d'une redétermination dans la mesure où le premier terme implique que les essais sont effectués à un seul endroit et, autant que possible, sur une seule période de temps.

2.19 reproductibilité :

a) *Qualitativement*

Étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus dans l'exécution normale et correcte de la même méthode sur un produit identique soumis à l'essai, mais dans des conditions différentes (opérateurs différents, appareillages différents et laboratoires différents).

NOTE — Les paramètres représentatifs de la dispersion de la population qui peut être associée aux résultats sont qualifiés du terme «reproductibilité», par exemple écart-type de reproductibilité, variance de reproductibilité.

b) *Quantitativement*

Valeur à laquelle la différence absolue entre deux résultats individuels sur un produit identique obtenus par des opérateurs dans des laboratoires différents, en utilisant la méthode d'essai normalisée, doit rester égale ou inférieure, pour une probabilité spécifiée; en l'absence d'autre indication, le niveau de probabilité est de 95 %.

2.20 résultat : Valeur finale obtenue en suivant le mode opératoire complet de la méthode d'essai; suivant les instructions de la méthode, cette valeur peut être obtenue au moyen d'une seule ou de plusieurs déterminations. (Il est admis que tous les résultats sont arrondis conformément à la procédure spécifiée dans l'annexe G.)

2.21 écart-type : Mesure de la dispersion d'une série de résultats autour de leur moyenne, égale à la racine carrée positive de la variance et estimée par la racine carrée positive de la moyenne des carrés.

2.22 somme des carrés : Somme des carrés de la différence entre une série de résultats et leur moyenne.

2.23 fournisseur : Toute personne physique ou morale responsable de la qualité d'un produit juste avant qu'il ne soit pris en charge par le réceptionnaire.

2.24 valeur vraie : Pour les besoins pratiques, valeur vers laquelle tend la moyenne des résultats individuels obtenus par n laboratoires, lorsque n tend vers l'infini. En conséquence, une valeur vraie ainsi définie est associée à chaque méthode d'essai particulière.

NOTE — Une définition différente et idéalisée est donnée dans l'ISO 3534, *Statistique — Vocabulaire et symboles*.

2.25 variance : Moyenne des carrés de l'écart d'une variable aléatoire par rapport à sa moyenne.

3 ÉTAPES DE L'ORGANISATION D'UN PROGRAMME D'ESSAI INTERLABORATOIRES POUR LA DÉTERMINATION DE LA FIDÉLITÉ D'UNE MÉTHODE D'ESSAI

Les étapes de l'organisation d'un programme d'essai interlaboratoires sont les suivantes :

a) Préparation d'un projet de méthode d'essai.

- b) Organisation d'un programme pilote avec deux laboratoires.
- c) Organisation du programme interlaboratoires.
- d) Exécution du programme interlaboratoires.

Les quatre étapes sont décrites successivement.

3.1 Préparation d'un projet de méthode d'essai

Celui-ci doit contenir tous les détails nécessaires pour l'exécution de l'essai et l'expression des résultats. Toute condition susceptible d'avoir une influence sur les résultats doit être spécifiée.

Seul le titre du chapitre relatif à la fidélité figurera à ce stade.

3.2 Organisation d'un programme pilote avec au moins deux laboratoires

Un programme pilote est nécessaire pour les raisons suivantes :

- a) pour vérifier les détails de l'opération de l'essai;
- b) pour déterminer dans quelle mesure les opérateurs peuvent observer correctement les instructions de la méthode;
- c) pour contrôler les instructions concernant les échantillons;
- d) pour estimer grossièrement la fidélité de l'essai.

Au moins deux échantillons sont nécessaires, couvrant la plage de résultats pour laquelle l'essai est destiné s'appliquer; cependant, au moins 12 combinaisons laboratoire/échantillon devraient être incluses. Chaque échantillon est essayé deux fois par chaque laboratoire dans les conditions de répétabilité. Si des omissions ou des imprécisions dans le projet de méthode sont révélées, elles doivent alors être corrigées. Les résultats doivent être analysés sous l'angle du biais et de la fidélité : si l'un ou l'autre paraît trop important, des modifications à la méthode doivent être envisagées.

3.3 Organisation du programme interlaboratoires

Celui-ci doit recueillir la participation d'au moins cinq laboratoires, mais il est préférable de dépasser ce nombre pour réduire le nombre d'échantillons requis.

Le nombre d'échantillons doit être suffisant pour couvrir la plage de la propriété mesurée, et rendre représentatives les estimations de fidélité. Si une quelconque variation de la fidélité avec le niveau était observée dans les résultats du programme pilote, il serait nécessaire d'utiliser au moins cinq échantillons dans le programme interlaboratoires. Dans tous les cas, il est recommandé de viser 30 degrés de liberté, à la fois pour la répétabilité et la reproductibilité. Pour la répétabilité, cela signifie un total de 30 paires de résultats dans le programme. Pour la reproductibilité, la table 11 (annexe A) donne le nombre d'échantillons requis en fonction de L , P et Q , où L est le nombre de laboratoires participants, et P et Q sont les rapports des estimations des

composantes de variance obtenues dans le programme pilote. Spécifiquement, P est le rapport de la composante interaction à la composante répétitions, et Q est le rapport de la composante laboratoires à la composante répétitions. L'annexe B donne le calcul de la formule utilisée. Si Q est beaucoup plus grand que P , les 30 degrés de liberté ne peuvent être atteints : l'entrée vide dans la table 11 correspond à cette situation ou à une situation proche (c'est-à-dire lorsque plus de 20 échantillons sont requis). Dans ces cas, il doit y avoir un biais significatif entre laboratoires.

3.4 Exécution du programme interlaboratoires

Une personne doit être responsable du programme entier, depuis la distribution des textes et des échantillons jusqu'à l'application finale des résultats. Elle doit bien connaître la méthode, mais ne doit pas prendre part personnellement aux essais.

Le texte de la méthode doit être diffusé à tous les laboratoires à temps pour leur permettre de soulever d'éventuelles questions avant le début des essais. Si un laboratoire désire pratiquer la méthode à l'avance, cela devrait être fait sur des échantillons autres que ceux utilisés dans le programme.

Les échantillons doivent être réunis, divisés et distribués par l'organisateur qui doit également conserver une réserve de chaque échantillon pour les cas d'urgence. Il est de la plus haute importance que les parties fractionnées pour chaque laboratoire soient homogènes. Celles-ci doivent être codées avant la distribution, et les instructions suivantes doivent accompagner leur envoi :

- a) le projet de méthode choisi pour les essais;
- b) les instructions pour la manipulation et le stockage des échantillons;
- c) l'ordre dans lequel les échantillons doivent être essayés (un ordre aléatoire différent pour chaque laboratoire);
- d) l'indication que deux résultats doivent être obtenus consécutivement sur chaque échantillon, par le même opérateur avec le même appareillage;
- e) la période durant laquelle tous les échantillons doivent être essayés;
- f) la manière de reporter les résultats. Pour chaque échantillon, il doit être prévu la date de l'essai, les deux résultats et toute circonstance inhabituelle. Le degré de précision pour l'expression des résultats doit être spécifié;
- g) l'indication que l'essai doit être exécuté dans des conditions normales, par des opérateurs ayant acquis une expérience bonne mais qui n'est pas exceptionnelle; et que la durée de l'essai doit être la même qu'à la normale.

NOTE — Les opérateurs du programme pilote peuvent prendre part au programme interlaboratoires. Si leur extra-expérience dans l'essai de quelques échantillons de plus produit un effet notable, elle devrait servir d'avertissement en ce sens que la méthode n'est pas satisfaisante. Ils devraient être identifiés dans le compte rendu des résultats de sorte que tout effet puisse être noté.

4 EXAMEN DES RÉSULTATS DE L'ESSAI INTERLABORATOIRES DU POINT DE VUE DE L'UNIFORMITÉ ET DES VALEURS ABERRANTES

4.0 Introduction

Le présent chapitre spécifie les procédures d'examen des résultats exprimés dans un essai circulaire organisé dans un but statistique (voir chapitre 3) pour établir

- l'indépendance de la fidélité,
- le niveau des résultats,
- l'uniformité de la fidélité d'un laboratoire à un autre,

et pour détecter la présence de valeurs aberrantes. Les procédures sont décrites en termes mathématiques basés sur la notation de l'annexe C et illustrées par des références à l'exemple de calcul de l'indice de brome exposé dans l'annexe D.

Dans le présent chapitre (et le chapitre 5), les procédures à employer sont d'abord spécifiées, puis illustrées par un exemple en utilisant les résultats donnés dans l'annexe D.

Il est supposé, dans la suite du présent chapitre, que tous les résultats soit appartiennent à une distribution normale unique, soit sont susceptibles d'être transformés en une telle distribution (voir 4.1). Les autres cas (qui sont rares) nécessiteraient un traitement différent qui n'est pas dans l'objet de la présente Norme internationale.

4.1 Transformation des données

Dans de nombreuses méthodes d'essai, la fidélité dépend du niveau du résultat de l'essai, et donc la dispersion des résultats notés diffère d'un échantillon à un autre. La méthode d'analyse décrite dans la présente Norme internationale suppose qu'il n'en est pas ainsi, et la situation est corrigée, si nécessaire, par une transformation.

Les écarts-types, D_j , des laboratoires (voir annexe C, chapitre C.3) sont calculés et portés en regard des moyennes, m_j , des échantillons. Si les points ainsi obtenus sont disposés approximativement suivant une droite parallèle à l'axe des m , il n'est pas nécessaire de procéder à une transformation. Mais, si les points sont disposés approximativement suivant une courbe de type $D = f(m)$, il faut procéder à une transformation.

La relation $D = f(m)$ est plus facile à établir selon la technique d'analyse de régression à une variable indépendante (il faudrait, en réalité, faire appel à une régression itérative pondérée, mais, dans la plupart des cas, une régression non pondérée constitue une approximation suffisante).

Un exposé des calculs nécessaires est donné dans l'annexe F, mais il s'agit d'un programme normalisé pour la plupart des ordinateurs. Habituellement, un niveau de probabilité de 5% est utilisé pour déterminer si un coefficient de régression est différent de zéro.

S'il apparaît un coefficient de régression significativement différent de zéro donnant une dépendance de la forme $D = f(m)$, la transformation adéquate $y = F(x)$, où x est le résultat, est donnée par la formule

$$F(x) = k \int \frac{dx}{f(x)} \quad \dots (2)$$

où k est une constante.

Les cas particuliers les plus courants sont indiqués dans la table 20 (annexe E) avec les transformations correspondantes. Une correspondance linéaire entre $\log D_j$ et $\log m_j$ révèle une relation de la forme $D = Am^B$.

Le choix d'une transformation est difficile pour faire le sujet de règles formelles, et une assistance statistique qualifiée peut être nécessaire dans certains cas particuliers.

Après le choix d'une transformation sur la base d'une relation entre D et m , il doit être vérifié que la même transformation est également valable pour l'écart-type, d , de répétabilité (voir annexe C, chapitre C.3). Si ce n'est pas le cas, soit une transformation particulière sera nécessaire, soit les résultats ne nécessiteront pas de transformation pour le calcul de la répétabilité.

4.1.1 Exemple

Dans le cas de l'exemple donné dans l'annexe D, les valeurs de m , D et d , pour les huit échantillons, figurent dans la table 1.

De l'examen des nombres de la table 1, il peut être constaté qu'à la fois D et d augmentent avec m , mais d'autant moins rapidement que m est plus grand. Si l'on reporte ces nombres sur un papier log-log (c'est-à-dire si l'on réalise un graphique de $\log D$ et $\log d$ en fonction de $\log m$), on constate que les points sont disposés approximativement suivant deux lignes droites (voir annexe F, figure). Les pentes de ces droites sont respectivement 0,64 et 0,58, et, si l'on tient compte des erreurs d'estimation de ces pentes, on peut admettre qu'il s'agit de droites parallèles de pente 2/3.

Par conséquent, la même transformation convient pour la répétabilité et la reproductibilité, et est donnée par la formule

$$\int x^{-2/3} dx = 3 x^{1/3} \quad \dots (3)$$

Puisqu'on peut négliger le coefficient constant, la transformation se réduit à l'extraction des racines cubiques des résultats obtenus (indices de brome). Cette opération fournit les données transformées figurant dans la table 16 (annexe D), dans laquelle les racines cubiques sont données avec trois décimales.

TABLE 1

Numéro de l'échantillon	3	8	1	4	5	6	2	7
m	0,756	1,22	2,15	3,64	10,9	48,2	65,4	114
D	0,067	0,159	0,729	0,211	0,291	1,50	2,22	2,93
d	0,050 0	0,057 2	0,127	0,115	0,094 3	0,527	0,817	0,935

4.2 Recherche des valeurs aberrantes

Après avoir appliqué aux données expérimentales la ou les transformations appropriées, ou décidé que cela n'était pas nécessaire, il faut étudier les résultats transformés pour rechercher les valeurs aberrantes. Ce sont des valeurs si différentes des autres qu'il peut être admis qu'elles proviennent d'une quelconque erreur dans l'application de la méthode, ou de l'essai d'un mauvais échantillon. On peut utiliser de nombreux tests d'élimination et faire varier les seuils de signification associés, mais on a constaté que ceux recommandés ci-après conviennent à l'objet de la présente Norme internationale.

4.2.1 Uniformité de la répétabilité

Le premier test de recherche des valeurs aberrantes a pour but de détecter un résultat discordant dans une paire de résultats répétés. Ce test^[1] implique le calcul de e_{ij}^2 sur toutes les combinaisons laboratoire/échantillon. On applique ensuite le critère de Cochran au niveau de 1 % au rapport de la plus grande de ces valeurs à leur somme (voir annexe C, chapitre C.4). Si sa valeur dépasse la valeur donnée dans la table 17 (annexe D), correspondant à un niveau de probabilité de 1 %, k étant le nombre de paires soumises à comparaison, il faut rejeter l'élément de la paire qui est le plus éloigné de la moyenne de l'échantillon. On répète la procédure en réduisant k d'une unité jusqu'à ce qu'il ne soit plus nécessaire de rejeter des valeurs. Dans certains cas, ce test fait «boule de neige» et conduit à une proportion de rejets inacceptable (par exemple plus de 10 %). Dans ce cas, il faut abandonner ce test de rejet et conserver quelques-uns ou la totalité des résultats rejetés. Une décision arbitraire basée sur un jugement est alors nécessaire.

4.2.2 Exemple

Dans le cas de l'exemple donné dans l'annexe D, les différences entre les résultats rejetés transformés, c'est-à-dire entre les paires de nombres de la table 16, en unités de la troisième décimale, figurent dans la table 2.

TABLE 2

Laboratoire	Échantillon							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	42	21	7	13	7	10	8	0
B	23	12	12	0	7	9	7	0
C	0	6	0	0	7	8	4	0
D	14	6	0	13	0	8	9	32
E	65	4	0	0	14	5	7	28
F	23	20	34	29	20	30	43	0
G	62	4	78	0	0	16	18	56
H	44	20	29	44	0	27	4	32
J	0	59	0	40	0	30	26	0

L'écart le plus grand est 0,078 pour le laboratoire G sur l'échantillon 3. La somme des carrés de tous les écarts est

$$0,042^2 + 0,021^2 + \dots + 0,026^2 + 0^2 = 0,0439$$

Par suite, le rapport à comparer au critère de Cochran est

$$\frac{0,078^2}{0,0439} = 0,138$$

Il y a 72 paires et, comme dans la table 17 (annexe D), le critère pour 75 paires est 0,1809, ce rapport n'est pas significatif.

4.2.3 Uniformité de la reproductibilité

Les autres recherches de valeurs aberrantes s'attachent à établir l'uniformité de la reproductibilité estimée. Elles ont pour but de déceler soit une paire de résultats discordants obtenus par un laboratoire sur un échantillon particulier, soit un groupe de résultats discordants provenant d'un laboratoire sur tous les échantillons. Dans ces deux recherches, on peut utiliser l'un des tests de Dixon (r)^[2]. Il s'agit de former, pour chaque échantillon puis pour la somme des résultats de chaque laboratoire (voir 5.2), les rapports de diverses différences entre les sommes de paires de résultats a_{ij} (voir annexe C, chapitre C.5).

Le rapport approprié est comparé aux valeurs critiques 1 % données dans la table 18 (annexe D), n étant le nombre de laboratoires concernés. Si une valeur significative se manifeste pour un ou plusieurs échantillons, il faut rejeter les valeurs extrêmes correspondantes et répéter la procédure. Si l'on trouve une valeur extrême parmi les sommes de résultats de chaque laboratoire, il faut rejeter tous les résultats provenant du ou des laboratoires correspondants.

4.2.3.1 EXEMPLE

L'application du test de Dixon est exposée en détail ci-après pour le cas de l'échantillon 1. (Voir la note.)

La première étape consiste à placer les sommes de paires de chaque laboratoire qui a fait l'essai sur l'échantillon 1 en ordre croissant, comme indiqué dans la table 3.

Le rapport de Dixon convenant pour neuf laboratoires est r_{11} .

Pour tester la valeur la plus haute,

$$r_{11} = \frac{3,188 - 2,562}{3,188 - 2,409} = 0,804$$

Cette valeur est plus grande que la valeur de la table 18, et les résultats du laboratoire D sur cet échantillon doivent être rejetés.

TABLE 3

Laboratoire	B	F	C	H	E	A	G	J	D
Somme des résultats	2,409	2,409	2,432	2,476	2,497	2,520	2,540	2,562	3,188

Puisqu'il y a eu rejet, la procédure doit être répétée pour les hautes valeurs, sans tenir compte des résultats du laboratoire D. Cela donne

$$r_{11} = \frac{2,562 - 2,540}{2,562 - 2,409} = 0,144$$

La comparaison de cette valeur avec la valeur correspondante de la table 18 (annexe D), pour huit laboratoires, permet de constater qu'elle n'est pas significative et qu'il n'y a pas de nouvelles valeurs aberrantes.

Pour tester la valeur la plus basse,

$$r_{11} = \frac{2,409 - 2,409}{2,562 - 2,409} = 0$$

Cette valeur est comparée avec la valeur correspondante de la table 18 (annexe D), soit 0,677.

Puisque la valeur calculée est inférieure à celle de la table 18, il n'y a pas de valeurs aberrantes dans les valeurs basses.

Cette procédure est répétée pour chaque échantillon. Dans cet exemple, il n'y a pas d'autres rapports significatifs et les seuls rejets effectués sont ceux des résultats obtenus par le laboratoire D sur l'échantillon 1.

NOTE — Si les deux valeurs les plus basses ou les deux valeurs les plus hautes sont égales, il peut n'y avoir aucune valeur aberrante correspondante.

4.3 Rejet de tous les résultats concernant un échantillon

Il faut examiner l'écart-type des laboratoires et l'écart-type des répétitions en vue de déceler la présence d'échantillons aberrants. Si l'on a procédé à une transformation ou si un rejet a été fait, il faut calculer de nouveaux écarts-types.

Si l'écart-type pour l'un des échantillons est beaucoup trop grand, il faut l'examiner avec l'idée de rejeter les résultats de cet échantillon. Il n'est pas possible de formuler un critère exact pour définir ce qu'on entend par l'expression « beaucoup trop grand » dans ce contexte, mais il apparaît qu'une telle décision ne devrait être prise que dans des cas extrêmes¹⁾.

NOTE — À ce stade, il est souhaitable de vérifier que les rejets effectués n'invalident pas la transformation utilisée. Si nécessaire, la procédure de 4.1 doit être répétée, sans tenir compte des valeurs aberrantes.

4.3.1 Exemple

Les écarts-types des laboratoires des résultats transformés, après rejet de la paire de résultats du laboratoire D sur l'échantillon 1, sont donnés dans la table 4 par ordre croissant de la valeur moyenne obtenue sur l'échantillon.

L'étude de ces données permet de constater qu'il n'y a pas d'échantillon aberrant. Il est à noter que les écarts-types des laboratoires sont maintenant indépendants des moyennes des échantillons, ce qui était bien le but de la transformation des résultats. Dans le cas étudié, il n'a pas été jugé utile de refaire les calculs après avoir éliminé les valeurs aberrantes.

Les nombres de la table 5, extraits d'un programme d'essai sur l'indice de brome de valeur supérieure à 100, illustreront le cas d'un rejet d'échantillon.

L'étude de ces données permet de constater immédiatement que l'écart-type des laboratoires pour l'échantillon 93 (15,26) est beaucoup plus grand que les autres qui sont tous du même ordre de grandeur entre 3,85 et 5,10; cet échantillon doit donc être rejeté. Il est à noter que les valeurs de l'écart-type des répétitions tendent également à confirmer que cet échantillon est aberrant.

5 ANALYSE DE LA VARIANCE ET CALCUL DES ESTIMATIONS DE FIDÉLITÉ

5.0 Introduction

Après avoir contrôlé l'uniformité des résultats, effectué une transformation et rejeté les valeurs aberrantes (voir chapitre 4), on procède à une analyse de variance. En premier lieu, les valeurs manquantes sont estimées selon la méthode des moindres carrés. On procède ensuite à l'établissement d'une table d'analyse de variance, puis on détermine les estimations de fidélité.

TABLE 4

Numéro de l'échantillon	3	8	1	4	5	6	2	7
Moyenne de l'échantillon	0,910 1	1,066	1,240	1,538	2,217	3,639	4,028	4,851
Écart-type des laboratoires	0,027 8	0,047 4	0,035 7	0,029 7	0,019 6	0,037 8	0,044 8	0,041 6

TABLE 5

Numéro de l'échantillon	90	89	93	92	91	94	95	96
Moyenne de l'échantillon	96,1	99,8	119,3	125,4	126,0	139,1	139,4	159,5
Écart-type des laboratoires	5,10	4,20	15,26	4,40	4,09	4,87	4,74	3,85
Écart-type des répétitions	1,13	0,99	2,97	0,91	0,73	1,32	1,12	1,36

1) Il existe un test qui peut se révéler adéquat, mais pour lequel on ne dispose d'aucune expérience dans ce contexte. Il s'agit d'utiliser le rapport du maximum au minimum d'un groupe de variances (au niveau 1 %), conformément à la description donnée dans *Biometrika tables for statisticians*, volume 1, table 31.

5.1 Estimation des valeurs manquantes ou rejetées

5.1.1 Cas où l'une des valeurs répétées est manquante ou rejetée

Si l'une des valeurs d'une paire de résultats répétés (y_{ij1} ou y_{ij2}) est manquante ou rejetée, on la considère égale à l'autre valeur de la paire, conformément à la méthode des moindres carrés.

5.1.2 Cas où les deux valeurs répétées sont manquantes ou rejetées

Si les deux valeurs répétées sont manquantes, on fait des estimations de a_{ij} ($= y_{ij1} + y_{ij2}$) en formant la somme des carrés de l'interaction laboratoires \times échantillons, en y incorporant, sous forme de variables inconnues, les valeurs manquantes dans la somme des paires de résultats laboratoire/échantillon. Un laboratoire dont tous les résultats ont été rejetés selon le test de Dixon doit être purement et simplement éliminé; il faut alors utiliser la nouvelle valeur de L . On évalue les valeurs manquantes ou rejetées en formant les dérivées partielles de cette somme de carrés par rapport à chaque variable, l'une après l'autre, et en égalant ces équations à zéro pour les résoudre comme un groupe d'équations simultanées.

La formule (4) peut être utilisée lorsqu'on veut estimer une seule somme de résultats rejetés. Si l'on doit évaluer plusieurs paires, se reporter à la référence [5].

Si l'on doit estimer la valeur d'une seule somme a_{ij} , cette estimation est donnée par la formule

$$a_{ij} = \frac{1}{(L-1)(S'-1)} (LL_1 + \sum_{\lambda} S_{\lambda} - T_{\lambda'}) \dots (4)$$

où

- $S' = S$ - nombre d'échantillons rejetés en 4.3;
- L_1 est le total des résultats restant du $j^{\text{ème}}$ laboratoire;
- S_1 est le total des résultats restants du $j^{\text{ème}}$ échantillon;
- $T_{\lambda'}$ est le total de tous les résultats sauf a_{ij} .

5.1.2.1 EXEMPLE

Les deux résultats du laboratoire D sur l'échantillon 1 ont été rejetés (voir 4.2) et, par suite, a_{41} doit être estimé.

Total des résultats restants du laboratoire D = 36,354

Total des résultats restants de l'échantillon 1 = 19,845

Total de tous les résultats sauf a_{41} = 348,358

On a également $S' = 8$ et $L = 9$.

Par conséquent, l'estimation de a_{41} est donnée par

$$a_{ij} = \frac{1}{(9-1)(8-1)} [(9 \times 36,354) + (8 \times 19,845) - 348,358]$$

Il vient

$$a_{ij} = \frac{137,588}{56} = 2,457$$

5.2 Test de rejet des résultats d'un laboratoire

À ce stade, il ne reste plus qu'un test de rejet à effectuer. Celui-ci détermine s'il est nécessaire de rejeter l'intégralité des résultats obtenus par un laboratoire particulier. Ce test ne pouvait pas être fait précédemment à moins qu'il n'y ait eu ni rejet, ni aucun résultat manquant. Ici encore, la procédure à suivre est une série de tests de Dixon (r) (voir 4.2.3) appliqués aux totaux du laboratoire par rapport à tous les échantillons, les résultats estimés étant inclus s'il y en a (voir note à 4.3). Si l'on a éliminé un laboratoire pour tous les échantillons, les estimations de toutes les valeurs manquantes restantes (voir 5.1) doivent être calculées.

5.2.1 Exemple

La procédure exposée ci-après, relative aux totaux des laboratoires (voir table 6), est identique à celle qui est spécifiée en 4.2.3.

La table 7 résume les rapports de Dixon calculés.

TABLE 7

Rapport	r_{11}
Inférieur	0,282
Supérieur	0,095

La comparaison avec la valeur de la table 18 (annexe D) permet de constater qu'aucun de ces rapports n'est significatif et que, par conséquent, aucune élimination de laboratoire n'est nécessaire.

5.3 Analyse de la variance

5.3.1 Calcul des sommes des carrés pour la somme des carrés de l'interaction laboratoires \times échantillons

Les valeurs estimées, s'il en existe, sont insérées dans le tableau des résultats. On procède ensuite à une analyse approximative de la variance.

Correction moyenne

$$M = T^2 / 2L'S' \dots (5)$$

où $L' = L$ - nombre de laboratoires rejetés en 5.2.

TABLE 6

Laboratoire	G	C	H	D	A	B	E	F	J
Total	38,560	38,777	38,840	38,811*	38,992	39,020	39,099	39,329	39,387

* Y compris la valeur estimée.

Somme des carrés des échantillons

$$= \left[\sum_{j=1}^{S'} (g_j^2 / 2L') \right] - M \quad \dots (6)$$

Somme des carrés des laboratoires

$$= \left[\sum_{i=1}^{L'} (h_i^2 / 2S') \right] - M \quad \dots (7)$$

Somme des carrés des paires

$$= 1/2 \left[\sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{S'} a_{ij}^2 \right] - M \quad \dots (8)$$

I = somme des carrés de l'interaction laboratoires \times échantillons

$$= (\text{somme des carrés des paires}) - (\text{somme des carrés des laboratoires}) - (\text{somme des carrés des échantillons}).$$

En négligeant les paires dans lesquelles il y a des valeurs estimées,

E = somme des carrés des répétitions

$$= 1/2 \sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{S'} e_{ij}^2 \quad \dots (9)$$

Cette analyse approximative de la variance a pour but d'obtenir la valeur minimale de I , somme des carrés de l'interaction laboratoires \times échantillons. Cette valeur est ensuite utilisée, comme indiqué en 5.3.1.1, pour obtenir la somme des carrés des laboratoires.

S'il n'existe pas de valeurs estimées, l'analyse de variance précédente est exacte et le paragraphe suivant est nul et non avenu.

5.3.1.1 EXEMPLE

Correction moyenne

$$= \frac{350,815^2}{144}$$

$$= 854,660 \ 5$$

Somme des carrés des échantillons

$$= \frac{22,302^2 + 72,512^2 + \dots + 19,192^2}{18} - 854,660 \ 5$$

$$= 293,540 \ 9$$

Somme des carrés des laboratoires

$$= \frac{38,992^2 + 39,020^2 + \dots + 39,387^2}{16} - 854,660 \ 5$$

$$= 0,035 \ 6$$

Somme des carrés des paires

$$= 1/2 (2,520^2 + 8,041^2 + \dots + 2,238^2) - 854,660 \ 5$$

$$= 293,690 \ 8$$

Somme des carrés des répétitions

$$= 1/2 (0,042^2 + 0,021^2 + \dots + 0^2)$$

$$= 0,021 \ 9$$

On peut alors obtenir la table 8.

TABLE 8

Origine de la variation	Somme des carrés
Échantillons	293,540 9
Laboratoires	0,035 6
Laboratoires \times échantillons	0,114 3
Paires	293,690 8
Répétitions	0,021 9

5.3.2 Calcul de la somme des carrés pour l'analyse exacte de la variance

Dans ce paragraphe, on néglige toutes les valeurs estimées et on calcule de nouvelles valeurs de g . On calcule comme suit les sommes des carrés pour l'analyse exacte de la variance^[3] :

Somme non corrigée des carrés des échantillons

$$= \sum_{j=1}^{S'} \frac{g_j^2}{S_j} \quad \dots (10)$$

Somme non corrigée des carrés des paires

$$= 1/2 \sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{S'} a_{ij}^2 \quad \dots (11)$$

où $S_j = 2 (L' - \text{nombre de paires manquantes pour cet échantillon})$.

La somme des carrés des laboratoires est égale à (somme des carrés des paires) - (somme des carrés des échantillons) - (somme rendue minimale des carrés de l'interaction laboratoires \times échantillons), c'est-à-dire

$$1/2 \left[\sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{S'} a_{ij}^2 \right] - \left[\sum_{j=1}^{S'} \frac{g_j^2}{S_j} \right] - 1 \quad \dots (12)$$

5.3.2.1 EXEMPLE

Somme non corrigée des carrés des échantillons

$$= \frac{19,845^2}{16} + \frac{72,512^2}{18} + \dots + \frac{19,192^2}{18}$$

$$= 1 \ 145,183 \ 4$$

Somme non corrigée des carrés des paires

$$= \frac{2,520^2}{2} + \frac{8,041^2}{2} + \dots + \frac{2,238^2}{2}$$

$$= 1 \ 145,332 \ 9$$