

NORME
INTERNATIONALE

ISO
4259

Deuxième édition
1992-12-15

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

iTeh STANDARD PREVIEW

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

ISO 4259:1992

<https://standards.itih.ai/catalog/standards/sist/b1b9cec7-427c-4a33-a602-88a56c9f40ba/iso-4259-1992>



Numéro de référence
ISO 4259:1992(F)

Sommaire

	Page
1 Domaine d'application	1
2 Référence normative	1
3 Définitions	1
4 Étapes de l'organisation d'un programme d'essai interlaboratoire pour la détermination de la fidélité d'une méthode d'essai	3
5 Examen des résultats de l'essai interlaboratoire du point de vue de l'uniformité et des valeurs aberrantes	5
6 Analyse de la variance et calcul des estimations de fidélité ..	11
7 Signification de la répétabilité r et de la reproductibilité R exposées dans les articles précédents	16
8 Spécifications	18
9 Contrôle de qualité et spécifications	19
10 Règles de conformité et de non-conformité, en cas de désaccord	19

STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Annexes

A Détermination du nombre d'échantillons requis (voir 4.3)	21
B Établissement de la formule de calcul du nombre d'échantillons requis (voir 4.3)	22
C Notations et essais	23
D Exemples de résultats d'essais pour la détermination de l'indice de brome et tableaux statistiques	28
E Types de dépendance et transformations correspondantes (voir 5.1)	36
F Analyse de régression linéaire pondérée (voir 5.1)	39
G Règles d'arrondissement des résultats (voir 3.20)	45
H Explication des formules données dans l'article 7	46
J Spécifications relatives à un degré prescrit de caractère critique (voir 8.1)	48

© ISO 1992

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Version française tirée en 1995

Imprimé en Suisse

K Bibliographie 51

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4259:1992

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b1b9cec7-427c-4a33-a602-88a56c9f40ba/iso-4259-1992>

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 en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 4259 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b1b9cec7-427c-4a33-a602-18a56c9410b9/iso-4259-1992>

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 4259:1979), dont elle constitue une révision technique.

Parmi les modifications significatives par rapport à la première édition, on notera:

- L'indépendance des résultats répétés (voir 3.17)
- Le codage aveugle en relation avec des résultats répétés (voir 3.4, 4.4)
- Le niveau de probabilité sur le plan de la fidélité (voir 3.17, 3.19, 6.2.3)
- La procédure de transformation (voir 5.1, annexe E, annexe F)
- La recherche des valeurs aberrantes de Hawkins (voir 5.2.2, 5.5, C.5)
- Les critères de rejet de tous les résultats concernant un échantillon (voir 5.3)
- Le test de rapport de variance et de biais entre laboratoires (voir 6.1.4, 6.2.3.2, C.6)
- La formule d'acceptabilité des résultats/limites de confiance (voir article 7, annexe H)
- Les spécifications qui comprennent un degré affirmé de criticité (voir 8.1, annexe J)

L'ISO 4259 se réfère à l'ISO 3534, *Statistiques — Vocabulaire et symboles*, qui donne une définition différente de la valeur vraie (3.24). L'ISO 4259 se réfère également à l'ISO 5725, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée par essais interlaboratoires*. Cette dernière sera exigée, dans des circonstances particulières et inhabituelles (voir 5.1), pour l'estimation de la précision.

Les annexes A, C, D, E, F et G font partie intégrante de la présente Norme internationale. Les annexes B, H, J et K sont données uniquement à titre d'information.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4259:1992

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b1b9cec7-427c-4a33-a602-88a56c9f40ba/iso-4259-1992>

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 fondées sur les statistiques 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.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 4259:1992](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b1b9cec7-427c-4a33-a602-88a56c9f40ba/iso-4259-1992)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b1b9cec7-427c-4a33-a602-88a56c9f40ba/iso-4259-1992>

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

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale traite du calcul des estimations de fidélité et de leur application aux spécifications. En particulier, elle contient les définitions des termes statistiques concernés (voir article 3), les procédures à suivre dans l'organisation d'un programme d'essai interlaboratoire destiné à déterminer la fidélité d'une méthode d'essai (voir article 4), la méthode de calcul de la fidélité à partir des résultats d'un tel programme (voir articles 5 et 6), 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 articles 7 à 10).

On insiste sur le fait que les procédures de la présente Norme internationale sont destinées à couvrir seulement les méthodes d'essai des produits pétroliers. Ces derniers 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 Référence normative

La norme suivante contient des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente de la norme indiquée ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 5725:1986, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée par essais interlaboratoires*.

3 Définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les définitions suivantes s'appliquent.

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

3.2 variance interlaboratoire: 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 interlaboratoire qui est l'élément de la variance totale dû aux différences entre les valeurs moyennes des différents laboratoires. (Il existe une définition correspondante pour la variance entre opérateurs.)

Le terme «interlaboratoire» est souvent abrégé en «laboratoire» lorsqu'il est utilisé pour qualifier des paramètres représentatifs de la dispersion de la population de résultats, par exemple sous forme de «variance de laboratoire».

3.3 biais: Différence entre la valeur vraie (associée à la méthode d'essai) (voir 3.24) et la valeur connue (voir 3.8), lorsque celle-ci est disponible.

3.4 codage aveugle: Attribution d'un numéro différent pour chaque échantillon. Aucune autre identification ou information sur les échantillons n'est donnée à l'opérateur.

3.5 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.

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

NOTE 1 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.

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

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

NOTE 2 La valeur connue n'existe pas toujours, par exemple dans le cas d'essais empiriques tels que la détermination du point d'éclair.

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

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

3.11 distribution normale: Distribution de probabilité d'une variable aléatoire continue X , tel 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 3 μ est la valeur vraie et σ est l'écart-type de la distribution normale ($\sigma > 0$).

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

3.13 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.

3.14 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.

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

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

3.17 répétabilité:

(1) Qualitativement

Étroitesse de l'accord entre les résultats indépendants 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).

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. Le terme «répétabilité» ne doit pas être confondu avec le terme «entre répétitions» ou «répétitions» lorsqu'il est utilisé de cette manière (voir 3.18). La répétabilité se réfère à l'état de variabilité aléatoire minimal des résultats. Le temps pendant lequel des résultats répétés doivent être obtenus sera donc suffisamment court pour exclure les erreurs qui dépendent du temps, par exemple les erreurs dues à l'ambiance et à l'étalonnage.

(2) 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 de 95 %.

3.18 répétition: Exécution d'une méthode d'essai plus d'une fois pour améliorer la fidélité et obtenir une meilleure estimation de l'erreur de détermination. 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. Les paramètres représentatifs de la dispersion de la population qui peuvent être associés avec des expériences répétées sont qualifiés du terme «entre répétitions» ou, sous une forme abrégée, de «répétitions», par exemple «écart-type des répétitions».

3.19 Reproductibilité:

(1) Qualitativement

Étroitesse de l'accord entre des 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).

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

(2) 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 de 95 %.

3.20 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).

3.21 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.

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

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

3.24 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 4 Une définition différente et idéalisée est donnée dans l'ISO 3534, *Statistiques — Vocabulaire et Symboles*.

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

4 Étapes de l'organisation d'un programme d'essai interlaboratoire pour la détermination de la fidélité d'une méthode d'essai

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

- Préparation d'un projet de méthode d'essai.
- Organisation d'un programme pilote avec au moins deux laboratoires.
- Organisation du programme interlaboratoire.
- Exécution du programme interlaboratoire.

Les quatre étapes sont décrites successivement.

4.1 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 de l'article relatif à la fidélité doit figurer à ce stade.

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

Un programme pilote est nécessaire pour les raisons suivantes:

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

Au moins deux échantillons sont nécessaires, couvrant la plage de résultats pour laquelle l'essai est conçu; cependant, au moins 12 combinaisons laboratoire/échantillon doivent 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.

4.3 Organisation d'un programme interlaboratoire

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 sûres les estimations de fidélité. Si une quelconque variation de la fidélité avec le niveau est observée dans les résultats du programme pilote, il devient nécessaire d'utiliser au moins cinq échantillons dans le programme interlaboratoire. Dans tous les cas, il est nécessaire d'obtenir au moins 30 degrés de liberté pour la répétabilité et la reproductibilité. Pour la répétabilité, cela signifie un total de 30 paires de résultats dans le programme.

Pour la reproductibilité, le tableau 11 (annexe A) donne le nombre minimal 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 variances 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; les entrées vides dans le tableau 11 (annexe A) correspondent à cette 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.

4.4 Exécution du programme interlaboratoire

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 pour leur permettre de soulever d'éventuelles questions avant le début des essais. Si un laboratoire désire pratiquer la méthode à l'avance, cela doit 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 urgents. 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. Pour des raisons statistiques, il est impératif que les deux résultats soient obtenus indépendamment l'un de l'autre, c'est-à-dire que le second résultat ne soit pas influencé par la connaissance du premier. Si cela est considéré comme impossible à atteindre par l'opérateur concerné, les paires de résultats doivent être dans ce cas obtenues à l'aveugle, mais en s'assurant qu'elles sont exécutées sur une période de temps courte;
- e) la période durant laquelle des résultats répétés doivent être obtenus et la période durant laquelle tous les échantillons doivent être testés;
- f) un formulaire en blanc pour 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 une bonne expérience mais pas de connaissances particulières; et que la durée de l'essai doit être conforme à ce qui se fait normalement.

Les opérateurs du programme pilote peuvent prendre part au programme interlaboratoire. Si le surcroît d'expérience qu'ils ont acquis lors de l'essai de quelques échantillons supplémentaires produit un effet notable, cela devrait servir d'avertissement sur le fait que la méthode n'est pas satisfaisante. Ils doivent être identifiés dans le compte rendu des résultats de sorte que tout effet puisse être noté.

5 Examen des résultats de l'essai interlaboratoire du point de vue de l'uniformité et des valeurs aberrantes

Le présent article prescrit les procédures d'examen des résultats exprimés dans un essai circulaire organisé dans un but statistique (voir article 4) pour établir

- l'indépendance ou la dépendance de la fidélité et 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 fondés sur la notation de l'annexe C et illustrées par des références aux données de l'exemple (calcul de l'indice de brome) exposé dans l'annexe D.

Dans le présent article (et l'article 6), 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 article, que tous les résultats soit appartiennent à une distribution normale unique, soit sont susceptibles d'être transformés en une telle distribution (voir 5.1). Les autres cas (qui sont rares) nécessiteraient un traitement différent qui n'est pas l'objet de la présente Norme internationale. Se reporter à la référence [8] pour l'essai statistique de normalité.

Bien que les procédures illustrées ici soient sous une forme permettant le calcul manuel, il est fortement recommandé d'utiliser un calculateur électronique pour stocker et analyser les résultats des essais interlaboratoires sur la base des procédures de la présente Norme.

5.1 Transformation des données

Dans de nombreuses méthodes d'essai, la fidélité dépend du niveau du résultat de l'essai, de sorte que la dispersion des résultats 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_i , des laboratoires et les écarts-types, d_i , des répétitions (voir annexe C) sont calculés et leurs variations en fonction des moyennes, m_i , des échantillons sont reportées séparément sur un graphique. Si les tracés ainsi obtenus correspondent ap-

proximativement à deux droites parallèles à l'axe m , il n'est pas nécessaire de procéder à une transformation. Si cependant les tracés sont des droites non horizontales ou des courbes de la forme $D = f_1(m)$ et $d = f_2(m)$, il faut procéder à une transformation.

Les relations $D = f_1(m)$ et $d = f_2(m)$ ne seront généralement pas identiques. Les procédures statistiques de la présente Norme internationale exigent toutefois que la même transformation soit applicable en même temps à la répétabilité et à la reproductibilité. Pour cette raison, les deux relations sont combinées dans une relation de dépendance unique $D = f(m)$ (où D inclut à présent d) en introduisant une variable fictive T . Cela tient compte de la différence entre les relations, s'il en est, et fournit un moyen de tester cette différence (voir F.1).

La relation simple $D = f(m)$ est évaluée au mieux par une analyse de régression linéaire pondérée. 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. La dérivation des pondérations est décrite en F.2 et la procédure de calcul pour l'analyse de régression est décrite en F.3. Des formes types de dépendance $D = f(m)$ sont données en E.1; elles sont toutes exprimées en fonction d'un paramètre de transformation simple B .

L'estimation de B et la procédure de transformation qui suit sont résumées en E.2, qui comporte les essais statistiques pour la signification de la régression (c'est-à-dire savoir si la relation $D = f(m)$ est parallèle à l'axe m) et pour la différence entre les relations de répétabilité et de reproductibilité fondées sur une probabilité à 95 %. Si une telle différence est constatée, ou si aucune transformation appropriée n'existe, les méthodes alternatives de l'ISO 5725 doivent être utilisées. En pareil cas, il ne sera pas possible de tester les biais de laboratoire de tous les échantillons (voir 5.5), ni d'évaluer la composante d'interaction de variance (voir 6.1).

S'il apparaît, avec une probabilité de 95 %, qu'il existe une régression significative de la forme $D = f(m)$, la transformation adéquate $y = F(x)$, où x est le résultat noté, est donnée par la formule

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

où K est une constante. Dans ce cas, tous les résultats doivent être transformés en conséquence et le reste de l'analyse exécuté en fonction des résultats transformés. Des transformations types sont données en E.1.

Le choix d'une transformation est difficile et ne peut faire l'objet de règles formelles. Une assistance statistique qualifiée peut être nécessaire dans certains cas particuliers. La présence de valeurs aberrantes peut influencer le jugement quant au type de transformation éventuellement nécessaire (voir 5.6).

5.1.1 Exemple

Le tableau 1 reprend les valeurs de m , D et d pour les huit échantillons de l'exemple donné dans l'annexe D. Les degrés de liberté correspondants sont indiqués entre parenthèses.

De l'examen des valeurs du tableau 1, il apparaît 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 figure F1 dans l'annexe F). Les calculs donnés comme exemple en F.4 montrent que les pentes de ces droites sont les mêmes, leur valeur estimée étant de 0,638. Si l'on tient compte des erreurs d'estimation de ces pentes, on peut admettre qu'il s'agit de droites de pente 2/3.

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

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

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 le tableau 16 (annexe D) dans laquelle les racines cubiques sont données avec trois décimales.

5.2 Recherche des valeurs aberrantes

Les résultats notés, ou si l'on a décidé qu'une transformation était nécessaire, les résultats transformés, doivent être étudiés 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. Cette recherche des valeurs aberrantes suppose, dans tous les cas, une distribution normale des erreurs (voir article 5).

5.2.1 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 (voir [1]) implique le calcul de e_{ij}^2 sur toutes les combinaisons laboratoire/échantillon. On applique ensuite le critère de Cochran au niveau de signification 1 % au rapport de la plus grande de ces valeurs à leur somme (voir annexe C, C.4). Si sa valeur dépasse la valeur donnée dans le tableau 17 (annexe D), correspondant à un seul degré de liberté, n 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 et répéter le processus en réduisant n de 1 unité. Dans certains cas, ce test fait «boule de neige» et conduit à une proportion de rejet inacceptable (par exemple plus de 10 %). Si c'est le cas, il faut abandonner ce test de rejet et conserver quelques-uns ou la totalité des résultats rejetés. Une décision arbitraire fondée sur un jugement est alors nécessaire.

Tableau 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	0,006 69 (14)	0,159 (9)	0,729 (8)	0,211 (11)	0,291 (9)	1,50 (9)	2,22 (9)	2,93 (9)
d	0,050 0 (9)	0,057 2 (9)	0,127 (9)	0,116 (9)	0,094 3 (9)	0,527 (9)	0,818 (9)	0,935 (9)

5.2.1.1 Exemple

Dans le cas de l'exemple donné dans l'annexe D, les différences absolues entre les résultats répétés transformés, c'est-à-dire entre les paires de valeurs du tableau 16, exprimées en millièmes, figurent dans le tableau 2.

L'écart le plus grand est de 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 cela ressort du tableau 17 (annexe D), le critère pour 80 paires est 0,170 9, ce rapport n'est pas significatif.

5.2.2 Uniformité de la reproductibilité

Les tests suivants de valeurs aberrantes s'attachent à établir l'uniformité de la reproductibilité estimée. Ils 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 cas, on peut utiliser le test de Hawkins [2].

Il s'agit de former pour chaque échantillon puis, pour les moyennes globales des laboratoires (voir 5.5), le rapport du plus grand écart absolu de la moyenne des laboratoires par rapport à la moyenne des échantillons

(ou la moyenne globale) à la racine carrée de certaines sommes de carrés (voir C.5).

Le rapport correspondant à l'écart absolu le plus important doit être comparé aux valeurs critiques 1 % données dans le tableau 18 (annexe D), où *n* est le nombre de cellules laboratoire/échantillon dans l'échantillon concerné (ou le nombre de moyennes de laboratoires globales) et *v* représente les degrés de liberté pour la somme des carrés qui s'ajoute à celle correspondant à l'échantillon en question. Dans l'essai pour les cellules laboratoire/échantillon, *v* se réfère à d'autres échantillons, mais sera égal à zéro dans l'essai pour les moyennes de laboratoires globales.

Si une valeur significative se manifeste pour un ou plusieurs échantillons, les valeurs extrêmes correspondantes doivent être omises et le processus répété. Si des valeurs extrêmes quelconques sont trouvées parmi les résultats de chaque laboratoire, il faut rejeter tous les résultats provenant du ou des laboratoires.

Si l'essai fait «boule de neige», conduisant ainsi à une proportion de rejets inacceptable (par exemple plus de 10 %), ce test de rejet doit être abandonné et quelques-uns ou la totalité des résultats qui avaient été rejetés doivent être retenus. Une décision arbitraire fondée sur un jugement sera nécessaire dans ce cas.

5.2.2.1 Exemple

L'application du test de Hawkins aux moyennes de cellule dans les échantillons est illustré ci-après.

La première étape consiste à calculer les écarts des moyennes de cellule par rapport aux moyennes d'échantillon respectives sur l'ensemble. Ils sont donnés dans le tableau 3, exprimés en millièmes.

Tableau 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

La somme des carrés des écarts est ensuite calculée pour chaque échantillon. Ces sommes sont données dans le tableau 3, exprimées en millièmes.

La cellule à tester est celle qui présente l'écart le plus grand. Cela a été obtenu par le laboratoire D à partir de l'échantillon 1. Le rapport approprié de Hawkins pour l'essai est donc

$$B^* = \frac{0,314}{\sqrt{0,117 + 0,015 + \dots + 0,017}} = 0,728 \ 1$$

La valeur critique correspondant à $n = 9$ cellules dans l'échantillon 1 et $\nu = 56$ degrés de liberté pour les autres échantillons est interpolée à partir du tableau 18 (annexe D) comme étant 0,372 9. La valeur du test est supérieure à la valeur critique, en conséquence les résultats du laboratoire D pour l'échantillon 1 sont rejetés.

Comme, il y a eu rejet, la valeur moyenne, les écarts et la somme des carrés sont recalculés pour l'échantillon 1 et la procédure répétée. La cellule suivante à tester sera celle obtenue par le laboratoire F à partir de l'échantillon 2. Le rapport de Hawkins pour l'essai pour cette cellule est le suivant:

$$B^* = \frac{0,097}{\sqrt{0,006 + 0,015 + \dots + 0,017}} = 0,354 \ 2$$

La valeur critique correspondant à $n = 9$ cellules dans l'échantillon 2 et $\nu = 55$ degrés de liberté est interpolée à partir du tableau 18 (annexe D) comme étant 0,375 6. Comme le rapport pour l'essai est inférieur à la valeur type, il n'y aura pas d'autres rejets.

5.3 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 un échantillon quelconque est beaucoup trop grand, il faut l'examiner avec l'idée de rejeter les résultats de cet échantillon.

Le critère de Cochran au niveau 1 % peut être utilisé lorsque les écarts-types sont fondés sur le même nombre de degrés de liberté. Cela implique le calcul du rapport de la plus grande somme de carrés correspondante (laboratoires ou répétitions, selon le cas) vis-à-vis de leur total (voir annexe C, C.4). Si ce rapport dépasse la valeur critique donnée dans le tableau 17 (annexe D), n étant le nombre d'échantillons et ν le nombre de degrés de liberté, tous les résultats de l'échantillon en question doivent être rejetés. En pareil cas, on veillera à ce que l'écart-type extrême ne soit pas dû à l'application d'une transformation inappropriée (voir 5.1) ou à des valeurs aberrantes non détectées.

Il n'existe pas d'essai optimal lorsque les écarts-types sont fondés sur différents degrés de liberté. Toutefois, le rapport de l'écart le plus grand à celui obtenu à partir des échantillons restants suit une distribution F avec des degrés de liberté ν_1 et ν_2 (voir annexe C, C.6). Dans ce cas, ν_1 représente le nombre de degrés de liberté de l'écart en question et ν_2 le nombre de degrés de liberté des échantillons restants. Si le rapport est supérieur à la valeur critique donnée dans les tableaux 20.1 à 20.5 dans l'annexe D correspondant à un niveau de signification de $0,01/S$ où S est le nombre d'échantillons, les résultats de l'échantillon en question doivent alors être rejetés.

Tableau 3

Laboratoire	Échantillon							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	20	8	14	15	10	48	6	3
B	75	7	20	9	10	47	6	3
C	64	35	3	20	30	4	22	25
D	314	33	18	42	7	39	80	50
E	32	32	30	9	7	18	18	39
F	75	97	31	20	30	8	74	53
G	10	34	32	20	20	61	9	62
H	42	13	4	42	13	21	8	50
J	1	28	22	29	14	8	10	53
Somme des carrés	117	15	4	6	3	11	13	17

5.3.1 Exemple

Les écarts-types des résultats transformés, après rejet de la paire de résultats du laboratoire D sur l'échantillon 1, sont donnés dans le tableau 4 par ordre croissant de la valeur moyenne obtenue sur l'échantillon, arrondie à trois décimales significatives. Les degrés de liberté correspondants sont indiqués entre parenthèses.

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.

Les valeurs dans le tableau 5, extraites d'un programme d'essai sur des indice de brome d'une 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. Il est à noter que l'écart-type des répétitions pour cet échantillon est d'une importance correspondante.

Étant donné que les degrés de liberté des laboratoires ne sont pas les mêmes pour tous les échantillons, on recourt à l'essai du rapport de variance. La variance accumulée à partir de tous les échantillons, à l'exception de l'échantillon 93, est la somme des sommes des carrés divisée par le nombre total de degrés de liberté, c'est-à-dire

$$\frac{(8 \times 5,10^2 + 9 \times 4,20^2 + \dots + 8 \times 3,85^2)}{(8 + 9 + \dots + 8)} = 19,96$$

Le rapport de variance est ensuite calculé comme suit:

$$(15,26)^2/19,96 = 11,66$$

Le tableau 20.4 (annexe D) montre que la valeur critique correspondant à un niveau de signification de 0,01/8 = 0,001 25, pour 8 et 63 degrés de liberté, est de 4 environ. Cela est inférieur au rapport d'essai, et les résultats de l'échantillon 93 doivent donc être rejetés.

Si l'on se tourne à présent vers les écarts-types des répétitions, il est à noter que les degrés de liberté sont identiques pour chaque échantillon et que l'on peut donc appliquer le test de Cochran. Le critère de Cochran doit être le rapport de la somme maximale des carrés (échantillon 93) à la somme de toutes les sommes des carrés, c'est-à-dire:

$$2,97^2/(1,13^2 + 0,99^2 + \dots + 1,36^2) = 0,510$$

Cela est supérieur à la valeur critique de 0,352 correspondant à $n = 8$ et $v = 8$ (voir tableau 17, annexe D) et confirme que les résultats de l'échantillon 93 doivent être rejetés.

5.4 Estimation des valeurs manquantes ou rejetées

5.4.1 L'une des valeurs d'une paire de résultats répétés 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.

Tableau 4

Numéro de l'échantillon	3	8	1	4	5	6	2	7
Moyenne de l'échantillon	0,910 0	1,066	1,240	1,538	2,217	3,639	4,028	4,851
Écart-type des laboratoires	0,027 8 (14)	0,047 3 (9)	0,035 4 (13)	0,029 7 (11)	0,019 7 (9)	0,037 8 (9)	0,045 0 (9)	0,041 6 (9)
Écart-type des répétitions	0,021 4 (9)	0,018 2 (9)	0,028 1 (8)	0,016 4 (9)	0,006 3 (9)	0,013 2 (9)	0,016 6 (9)	0,013 0 (9)