
**Exactitude (justesse et fidélité) des
résultats et méthodes de mesure —**

Partie 4:

Méthodes de base pour la détermination de la
justesse d'une méthode de mesure
normalisée

[SIST ISO 5725-4:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3e0b7440-673e-41c7-94f0-eb21e760cf6e/sist-iso-5725-4-2003)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3e0b7440-673e-41c7-94f0-
eb21e760cf6e/sist-iso-5725-4-2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3e0b7440-673e-41c7-94f0-eb21e760cf6e/sist-iso-5725-4-2003)

*Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and
results —*

*Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard
measurement method*



Sommaire

	Page
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Définitions	2
4 Détermination du biais d'une méthode de mesure normalisée par une expérience interlaboratoires	2
4.1 Modèle statistique	2
4.2 Exigences concernant les matériaux de référence	2
4.3 Considérations sur le plan d'expérience lors de l'estimation du biais de la méthode de mesure	3
4.4 Références à l'ISO 5725-1 et à l'ISO 5725-2	3
4.5 Nombre de laboratoires nécessaires	3
4.6 Évaluation statistique	4
4.7 Interprétation des résultats de l'évaluation statistique	4
5 Détermination du biais de laboratoire d'un laboratoire utilisant une méthode de mesure normalisée	6
5.1 Mise en œuvre de l'expérience	6
5.2 Références à l'ISO 5725-1 et à l'ISO 5725-2	6
5.3 Nombre de résultats d'essai	6
5.4 Choix de matériaux de référence	6
5.5 Analyse statistique	6
6 Rapport à la commission et décisions de la commission	7
6.1 Rapport par l'expert statisticien	7
6.2 Décisions de la commission	7
7 Utilisation des données de justesse	7

Annexes

A Symboles et abréviations utilisés dans l'ISO 5725	8
---	---

© ISO 1994

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

Imprimé en Suisse

B	Exemple d'une expérience d'exactitude	10
B.1	Description de l'expérience	10
B.2	Estimation de la fidélité	10
B.3	Estimation de la justesse	10
B.4	Analyse supplémentaire	11
C	Établissement des équations	21
C.1	Équations (5) et (6) (voir 4.5)	21
C.2	Équations (19) et (20) (voir 5.3)	22
D	Bibliographie	23

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[SIST ISO 5725-4:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3e0b7440-673e-41c7-94f0-eb21e760cf6e/sist-iso-5725-4-2003)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3e0b7440-673e-41c7-94f0-
eb21e760cf6e/sist-iso-5725-4-2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3e0b7440-673e-41c7-94f0-eb21e760cf6e/sist-iso-5725-4-2003)

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 5725-4 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 69, *Application des méthodes statistiques*, sous-comité SC 6, *Méthodes et résultats de mesure*.

L'ISO 5725 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure*:

- *Partie 1: Principes généraux et définitions*
- *Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée*
- *Partie 3: Mesures intermédiaires de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée*
- *Partie 4: Méthodes de base pour la détermination de la justesse d'une méthode de mesure normalisée*
- *Partie 5: Méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée*
- *Partie 6: Utilisation dans la pratique des valeurs d'exactitude*

L'ISO 5725, parties 1 à 6, annule et remplace l'ISO 5725:1986, qui a été étendue pour traiter de la justesse (en supplément de la fidélité) et des conditions intermédiaires de fidélité (en supplément des conditions de répétabilité et des conditions de reproductibilité).

L'annexe A fait partie intégrante de la présente partie de l'ISO 5725. Les annexes B, C et D sont données uniquement à titre d'information.

Introduction

0.1 L'ISO 5725 utilise deux termes «justesse» et «fidélité» pour décrire l'exactitude d'une méthode de mesure. La «justesse» se réfère à l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne d'un grand nombre de résultats d'essai et la valeur de référence vraie ou acceptée. La «fidélité» se réfère à l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essai.

0.2 Les considérations générales sur la justesse et la fidélité sont données dans l'ISO 5725-1 et ne sont donc pas reprises dans la présente partie de l'ISO 5725. Il convient de lire l'ISO 5725-1 en conjonction avec toutes les autres parties de l'ISO 5725, y compris la présente partie, puisque les définitions sous-jacentes et les principes généraux y sont donnés.

0.3 La justesse d'une méthode de mesure présente un intérêt lorsqu'il est possible de concevoir une valeur vraie pour la propriété mesurée. Bien que, pour certaines méthodes de mesure, la valeur vraie ne soit pas connue exactement, il peut être possible d'avoir une valeur de référence acceptée pour la propriété mesurée, par exemple, si des matériaux de référence adaptés sont disponibles, ou si la valeur de référence acceptée peut être fixée par référence à une autre méthode de mesure ou par préparation d'un échantillon connu. La justesse de la méthode de mesure peut être recherchée en comparant la valeur de référence acceptée au niveau des résultats donnés par la méthode de mesure. La justesse est normalement exprimée en termes de biais. Le biais peut être décelé, par exemple, dans une analyse chimique, si la méthode de mesure n'arrive pas à extraire la totalité d'un élément, ou si la présence d'un élément interfère avec la détermination d'un autre.

0.4 Deux mesures de la justesse peuvent présenter un intérêt et les deux sont considérées dans la présente partie de l'ISO 5725.

- a) Biais de la méthode de mesure: lorsqu'il existe une possibilité que la méthode de mesure puisse donner lieu à un biais qui persiste, quels que soient le moment et le lieu où la mesure est réalisée, il peut être alors utile d'étudier «le biais de la méthode de mesure» (comme défini dans l'ISO 5725-1). Cela exige une expérience impliquant de nombreux laboratoires, tout à fait comme décrit dans l'ISO 5725-2.
- b) Biais du laboratoire: les mesures à l'intérieur d'un laboratoire unique peuvent révéler le «biais du laboratoire» (comme défini dans l'ISO 5725-1). S'il est proposé d'entreprendre une expérience pour estimer le biais du laboratoire, il est alors bon d'avoir à l'esprit que

l'estimation ne sera valable que pour l'époque de l'expérience. Régulièrement, un essai supplémentaire sera nécessaire pour montrer que le biais du laboratoire ne varie pas; on peut utiliser pour cela la méthode décrite dans l'ISO 5725-6.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

SIST ISO 5725-4:2003

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3e0b7440-673e-41c7-94f0-eb21e760cf6e/sist-iso-5725-4-2003>

Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure —

Partie 4:

Méthodes de base pour la détermination de la justesse d'une méthode de mesure normalisée

1 Domaine d'application

1.1 La présente partie de l'ISO 5725 fournit des méthodes de base pour l'estimation du biais d'une méthode de mesure et du biais du laboratoire lors de l'application d'une méthode de mesure.

1.2 Elle porte exclusivement sur les méthodes de mesure qui produisent des mesures sur une échelle continue et donnent une seule valeur numérique comme résultat d'essai, bien que cette valeur unique puisse être le résultat de calcul sur un ensemble d'observations.

1.3 Afin que les mesures soient faites de la même façon, la méthode de mesure doit avoir été normalisée. Toutes les mesures doivent être mises en œuvre selon cette méthode normalisée.

1.4 Les valeurs de biais donnent des estimations quantitatives de l'aptitude d'une méthode de mesure à donner le résultat correct (vrai). Lorsqu'une valeur pour le biais d'une méthode de mesure est citée, ainsi que le résultat d'essai obtenu par cette méthode, cela implique que la même caractéristique soit mesurée exactement de la même façon.

1.5 La présente partie de l'ISO 5725 ne peut s'appliquer que si la valeur de référence acceptée peut être établie en tant que valeur conventionnellement vraie, par exemple, par des normes de mesure ou des matériaux de référence adaptés ou par référence à

une méthode de mesure de référence ou par la préparation d'un échantillon connu.

Les matériaux de référence peuvent être soit

- a) des matériaux de référence certifiés, soit
- b) des matériaux manufacturés pour l'expérience avec des propriétés connues, soit
- c) des matériaux dont les propriétés ont été établies par des mesures utilisant une méthode alternative dont le biais est connu pour être négligeable.

1.6 La présente partie de l'ISO 5725 ne porte que sur les cas où il est suffisant d'estimer le biais à un niveau à la fois. Elle n'est pas applicable si le biais dans la mesure d'une propriété est affecté par le niveau d'une seconde propriété (c'est-à-dire elle ne tient pas compte des interférences). La comparaison de la justesse de deux méthodes de mesure est traitée dans l'ISO 5725-6.

NOTE 1 Dans la présente partie de l'ISO 5725, le biais n'est considéré que sur un seul niveau à la fois. L'index *j* pour le niveau *a* donc été omis tout le long du texte.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 5725. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est

sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 5725 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 3534-1:1993, *Statistique — Vocabulaire et symboles — Partie 1: Probabilité et termes statistiques généraux*.

ISO 5725-1:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 1: Principes généraux et définitions*.

ISO 5725-2:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée*.

3 Définitions

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 5725, les définitions données dans l'ISO 3534-1 et dans l'ISO 5725-1 s'appliquent.

Les symboles utilisés dans l'ISO 5725 sont donnés dans l'annexe A.

4 Détermination du biais d'une méthode de mesure normalisée par une expérience interlaboratoires

4.1 Modèle statistique

Dans le modèle de base décrit en 5.1 de l'ISO 5725-1:1994, le terme moyen général m peut être remplacé par

$$m = \mu + \delta \quad \dots (1)$$

où

μ est la valeur de référence acceptée de la propriété mesurée;

δ est le biais de la méthode de mesure.

Le modèle devient

$$y = \mu + \delta + B + e \quad \dots (2)$$

L'équation (2) est utilisée lorsqu'on s'intéresse à δ . Ici B est la composante laboratoire du biais, c'est-à-dire la composante dans un résultat d'essai représentant la variation interlaboratoires.

Le biais du laboratoire, Δ , est donné par

$$\Delta = \delta + B \quad \dots (3)$$

Ainsi le modèle peut être écrit

$$y = \mu + \Delta + e \quad \dots (4)$$

L'équation (4) est utilisée lorsqu'on s'intéresse à Δ .

4.2 Exigences concernant les matériaux de référence

Si des matériaux de référence sont utilisés, les exigences données en 4.2.1 et 4.2.2 doivent être satisfaites. Les matériaux de référence doivent être homogènes.

4.2.1 Choix des matériaux de référence

Le matériau de référence doit avoir des propriétés connues au niveau approprié à celui auquel la méthode de mesure normalisée est supposée être appliquée, par exemple, concentration. Dans certains cas, il sera important d'inclure, dans l'expérience d'estimation, une série de matériaux de référence, chacun correspondant à un niveau différent de la propriété, car il est possible que le biais de la méthode d'essai normalisée puisse être différent à des niveaux différents. Il est recommandé que le matériau de référence ait une matrice aussi proche que possible de la matrice du matériau soumis à la méthode de mesure normalisée, par exemple, carbone dans du charbon ou carbone dans de l'acier.

4.2.1.2 La quantité de matériau de référence doit être suffisante pour la totalité du programme expérimental en incluant des réserves si cela est considéré comme nécessaire.

4.2.1.3 Autant que possible, il est recommandé que le matériau de référence ait des propriétés stables au cours de l'expérience. Il existe trois cas suivants.

- Les propriétés sont stables et aucune précaution n'est nécessaire.
- La valeur certifiée de la propriété est susceptible d'être influencée par les conditions de stockage; dans ce cas il convient de stocker le conteneur à

la fois avant et après son ouverture, de la façon décrite sur le certificat.

- c) Les propriétés changent à un taux de variation connu; dans ce cas avec la valeur de référence est fourni un certificat pour définir les propriétés à des moments spécifiques.

4.2.1.4 La différence possible entre la valeur certifiée et la valeur vraie, exprimée par l'incertitude du matériau de référence (voir ISO Guide 35) n'est pas prise en compte dans les méthodes données ici.

4.2.2 Contrôle et distribution du matériau de référence

Lorsque la subdivision d'une unité du matériau de référence intervient avant la distribution, il faut qu'elle soit faite avec attention afin d'éviter l'introduction de toute erreur supplémentaire. Il est recommandé de consulter les Normes internationales appropriées sur la division d'échantillon. Pour la distribution, il est recommandé de sélectionner les unités sur une base aléatoire. Si le processus de mesure est non destructif, il est possible que tous les laboratoires de l'expérience interlaboratoires reçoivent la même unité du matériau de référence, mais cela étendra dans le temps le déroulement de l'expérience.

4.3 Considérations sur le plan d'expérience lors de l'estimation du biais de la méthode de mesure

4.3.1 L'objectif de l'expérience est d'estimer l'amplitude du biais de la méthode de mesure et de déterminer s'il est statistiquement significatif. Si le biais se trouve être statistiquement non significatif, l'objectif est alors de déterminer l'amplitude du biais maximum qui, avec une certaine probabilité, resterait indétecté par les résultats de l'expérience.

4.3.2 Le déroulement de l'expérience est presque le même que pour une expérience sur la fidélité, comme décrit en 4.1 de l'ISO 5725-2:1994. Les différences sont:

- a) il existe une exigence supplémentaire d'utiliser une valeur de référence acceptée, et

- b) le nombre de laboratoires participants et le nombre de résultats d'essai doivent également satisfaire aux exigences données en 4.5.

4.4 Références à l'ISO 5725-1 et à l'ISO 5725-2

L'article 6 de l'ISO 5725-1:1994 et les articles 5 et 6 de l'ISO 5725-2:1994 s'appliquent. Lors de la lecture, dans ce contexte des parties 1 et 2, on doit insérer «justesse» à la place de «fidélité» ou «répétabilité et reproductibilité», comme approprié.

4.5 Nombre de laboratoires nécessaires

Le nombre de laboratoires et le nombre de résultats d'essai nécessaires à chaque niveau sont interdépendants. Le nombre de laboratoires à utiliser est discuté dans l'ISO 5725-1:1994, paragraphe 6.3. Un guide pour décider combien il devrait y en avoir est donné ci-après.

Afin que les résultats d'une expérience permettent de détecter avec une forte probabilité (voir annexe C) une ampleur prédéterminée du biais, le nombre minimal de laboratoires, p , et de résultats d'essai, n , doivent satisfaire à l'équation suivante:

$$A\sigma_R \leq \frac{\delta_m}{1,84} \quad \dots (5)$$

où

δ_m est l'amplitude prédéterminée du biais que l'expérimentateur souhaite détecter à partir des résultats de l'expérience;

σ_R est l'écart-type de reproductibilité de la méthode de mesure.

A est une fonction de p et n , et est donné par l'équation suivante:

$$A = 1,96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}} \quad \dots (6)$$

où

$$\gamma = \sigma_R / \sigma_r \quad \dots (7)$$

Les valeurs de A sont données au tableau 1.

Tableau 1 — Valeurs donnant l'incertitude dans l'estimation du biais d'une méthode de mesure

p	$\gamma = 1$			$\gamma = 2$			$\gamma = 5$		
	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
5	0,62	0,51	0,44	0,82	0,80	0,79	0,87	0,86	0,86
10	0,44	0,36	0,31	0,58	0,57	0,56	0,61	0,61	0,61
15	0,36	0,29	0,25	0,47	0,46	0,46	0,50	0,50	0,50
20	0,31	0,25	0,22	0,41	0,40	0,40	0,43	0,43	0,43
25	0,28	0,23	0,20	0,37	0,36	0,35	0,39	0,39	0,39
30	0,25	0,21	0,18	0,33	0,33	0,32	0,35	0,35	0,35
35	0,23	0,19	0,17	0,31	0,30	0,30	0,33	0,33	0,33
40	0,22	0,18	0,15	0,29	0,28	0,28	0,31	0,31	0,31

Idéalement, il est recommandé que la combinaison du nombre de laboratoires et du nombre de résultats d'essai répliqués par laboratoire satisfasse à la condition donnée par l'équation (5) avec la valeur δ_m pré-déterminée par l'expérimentateur. Cependant, la plupart du temps, pour des raisons pratiques, le choix du nombre de laboratoires sera un compromis entre la disponibilité des ressources et le désir de réduire la valeur de δ_m à un niveau satisfaisant. Si la reproductibilité de la méthode de mesure est faible, il ne sera pas alors facile d'atteindre un fort degré de certitude dans l'estimation du biais. Lorsque σ_R est plus grand que σ_r (c'est-à-dire γ est supérieur à 1), comme c'est souvent le cas, une petite augmentation peut être obtenue en ayant plus de $n = 2$ résultats d'essai par laboratoire et par niveau.

4.7.1.1 L'estimation s_r^2 de la variance de répétabilité pour p laboratoires participants est calculée comme suit:

$$s_r^2 = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p s_i^2 \quad \dots (8)$$

$$s_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_{ik} - \bar{y}_i)^2 \quad \dots (9)$$

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{ik} \quad \dots (10)$$

où s_i^2 et $\bar{y}_i$ sont, respectivement, la variance et la moyenne de n résultats d'essai y_{ik} obtenues dans le laboratoire i .

4.6 Évaluation statistique

Les résultats d'essai doivent être traités comme décrit dans l'ISO 5725-2. En particulier, si des valeurs aberrantes sont détectées, toutes les mesures nécessaires doivent être prises pour étudier les raisons pour lesquelles elles ont été obtenues, y compris la réappréciation de l'adéquation de la valeur de référence acceptée.

4.7 Interprétation des résultats de l'évaluation statistique

4.7.1 Contrôle de la fidélité

La fidélité de la méthode de mesure est exprimée en termes de s_r (estimation de l'écart-type de répétabilité) et s_R (estimation de l'écart-type de reproductibilité).

Les équations (8) à (10) supposent un nombre égal n de résultats d'essai dans chaque laboratoire. Si cela n'est pas vrai, il est recommandé d'utiliser les formules données dans l'ISO 5725-2 pour calculer s_r et s_R .

Le test de Cochran, décrit dans l'ISO 5725-2, doit être appliqué aux variances s_i^2 pour vérifier qu'aucune différence significative n'existe dans les variances intralaboratoire. Il convient également de faire les tracés h et k de Mandel comme décrit dans l'ISO 5725-2 pour une étude plus poussée sur de potentielles valeurs aberrantes.

Si l'écart-type de répétabilité de la méthode de mesure normalisée, n'a pas été précédemment déterminé selon l'ISO 5725-2, s_r sera pris comme étant sa meilleure estimation. Si l'écart-type de répétabilité de la méthode de mesure normalisée, σ_r , a été déterminée selon l'ISO 5725-2, s_r^2 peut être évalué en calculant le rapport

$$C = s_r^2 / \sigma_r^2 \quad \dots (11)$$

La statistique de test C est comparée à la valeur critique

$$C_{\text{crit}} = \chi_{(1-\alpha)}^2(v)/v$$

où $\chi_{(1-\alpha)}^2(v)$ est le fractile d'ordre $(1-\alpha)$ de la loi du χ^2 avec v degrés de liberté [$v = p(n-1)$]. Sauf indication contraire, on suppose α égal à 0,05.

- a) Si $C \leq C_{\text{crit}}$, s_r^2 n'est pas significativement plus grand que σ_r^2 .
- b) Si $C > C_{\text{crit}}$, s_r^2 est significativement plus grand que σ_r^2 .

Dans le premier cas, l'écart-type de répétabilité, σ_r , sera utilisé comme estimation du biais de la méthode de mesure. Dans le second cas, il est nécessaire d'étudier les causes de divergence et peut-être de recommencer l'expérience avant d'aller plus loin.

4.7.1.2 L'estimation, s_R^2 , de la variance de reproductibilité pour les p laboratoires participants est calculée comme suit:

$$s_R^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2 + \left(1 - \frac{1}{n}\right) s_r^2 \quad \dots (12)$$

avec

$$\bar{\bar{y}} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{y}_i \quad \dots (13)$$

Si l'écart-type de reproductibilité de la méthode de mesure normalisée n'a pas été précédemment déterminé selon l'ISO 5725-2, s_R sera considéré comme sa meilleure estimation. Si l'écart-type de reproductibilité, σ_R , et l'écart-type de répétabilité, σ_r , de la méthode de mesure normalisée ont été déterminés selon l'ISO 5725-2, s_R peut être évalué indirectement en calculant le rapport

$$C' = \frac{s_R^2 - (1 - 1/n)s_r^2}{\sigma_R^2 - (1 - 1/n)\sigma_r^2} \quad \dots (14)$$

La statistique de test C' est comparée à la valeur critique

$$C'_{\text{crit}} = \chi^2_{(1-\alpha)(v)} / v$$

où $\chi^2_{(1-\alpha)(v)}$ est le fractile d'ordre $(1 - \alpha)$ de la loi du χ^2 avec v degrés de liberté ($v = p - 1$). Sauf indication contraire, α est supposé égal à 0,05.

- a) Si $C' \leq C'_{\text{crit}}$, $s_R^2 - (1 - 1/n)s_r^2$ n'est pas significativement plus grand que $\sigma_R^2 - (1 - 1/n)\sigma_r^2$.
- b) Si $C' > C'_{\text{crit}}$, $s_R^2 - (1 - 1/n)s_r^2$ est significativement plus grand que $\sigma_R^2 - (1 - 1/n)\sigma_r^2$.

Dans le premier cas, l'écart-type de répétabilité, σ_r , et l'écart-type de reproductibilité, σ_R , seront utilisés pour l'estimation de la justesse de la méthode de mesure. Dans le second cas, un examen attentif des

conditions de travail de chaque laboratoire doit être effectué avant de s'engager à estimer le biais de la méthode de mesure normalisée. Il peut apparaître que certains laboratoires n'ont pas utilisé les équipements exigés, ou n'ont pas travaillé dans les conditions prescrites. En analyse chimique, des problèmes peuvent provenir, par exemple, d'une maîtrise insuffisante de la température, de l'humidité, de la présence de contaminants, etc. En conséquence, l'expérience peut avoir à être répétée afin d'obtenir les valeurs de fidélité espérées.

4.7.2 Estimation du biais de la méthode de mesure normalisée

L'estimation du biais à partir des laboratoires participant est donnée par

$$\hat{\delta} = \bar{\bar{y}} - \mu \quad \dots (15)$$

où $\hat{\delta}$ peut être positive ou négative.

Si la valeur absolue du biais estimé est inférieure ou égale à la moitié de l'étendue de l'intervalle d'incertitude défini dans le Guide ISO 35, l'existence d'un biais n'est pas prouvée.

La variation de l'estimation du biais de la méthode de mesure est due à la variation des résultats du processus de mesure et est exprimée par son écart-type calculé par

$$\sigma_{\hat{\delta}} = \sqrt{\frac{\sigma_R^2 - (1 - 1/n)\sigma_r^2}{p}} \quad \dots (16)$$

dans le cas de valeurs de fidélité connues, ou

$$s_{\hat{\delta}} = \sqrt{\frac{s_R^2 - (1 - 1/n)s_r^2}{p}} \quad \dots (17)$$

dans le cas de valeurs de fidélité inconnues.

Une approximation de l'intervalle de confiance à 95 % pour le biais de la méthode de mesure peut être calculée comme suit:

$$\hat{\delta} - A\sigma_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + A\sigma_R \quad \dots (18)$$

avec A donné dans l'équation (6). Si σ_R est inconnu, son estimation s_R doit être utilisée à sa place et A doit être calculé avec $\gamma = s_R/s_r$.

Si cet intervalle de confiance contient la valeur zéro, le biais de la méthode de mesure est non significatif au niveau de signification $\alpha = 5\%$; sinon il est significatif.

5 Détermination du biais de laboratoire d'un laboratoire utilisant une méthode de mesure normalisée

Comme décrit ci-après, des expériences dans un laboratoire sont utilisées pour estimer le biais du laboratoire, pourvu qu'une expérience de fidélité interlaboratoires, selon l'ISO 5725-2, ait établi l'écart-type de répétabilité de la méthode.

5.1 Mise en œuvre de l'expérience

L'expérience doit être strictement conforme à la méthode normalisée et les mesures doivent être faites sous des conditions de répétabilité. Avant de procéder à l'estimation de la justesse, un contrôle de la fidélité de la méthode de mesure normalisée appliquée par le laboratoire doit être effectué. Ceci implique la comparaison entre l'écart-type intralaboratoire et l'écart-type de répétabilité établi de la méthode de mesure normalisée.

Le schéma de l'expérience consiste en des mesures demandées à un laboratoire dans une expérience de fidélité, comme décrit dans l'ISO 5725-2. À part la restriction à un laboratoire unique, la seule différence substantielle est la condition supplémentaire d'utiliser la valeur de référence acceptée.

Lors de la tentative de mesurer le biais d'un laboratoire, il peut être sans intérêt de dispenser une grande quantité d'efforts dans une telle expérience: les efforts pourraient être mieux utilisés en faisant des contrôles à intervalles répétés comme décrit dans l'ISO 5725-6. Si la répétabilité de la méthode de mesure est faible, alors il ne sera pas aisé d'atteindre un haut degré de certitude dans l'estimation du biais du laboratoire.

5.2 Références à l'ISO 5725-1 et à l'ISO 5725-2

Lors de la lecture de ce contexte de l'ISO 5725-1 et l'ISO 5725-2, la «justesse» doit être insérée à la place de «fidélité» ou «répétabilité et reproductibilité», comme approprié. Dans l'ISO 5725-2, le nombre de laboratoires sera $p = 1$ et il peut être commode de confier les rôles d'«exécutif» et de «superviseur» à une même personne.

5.3 Nombre de résultats d'essai

L'incertitude dans l'estimation du biais du laboratoire dépend de la répétabilité de la méthode de mesure et du nombre de résultats d'essai obtenus.

Afin que les résultats d'une expérience soient capables de détecter, avec une forte probabilité (voir annexe C), une amplitude prédéterminée du biais, le nombre de résultats d'essai, n , doit satisfaire à l'inégalité suivante:

$$A_W \sigma_r \leq \frac{A_m}{1,84} \quad \dots (19)$$

où

A_m est l'amplitude prédéterminée du biais du laboratoire que l'expérimentateur souhaite détecter à partir des résultats de l'expérience;

σ_r est l'écart-type de répétabilité de la méthode de mesure et

$$A_W = \frac{1,96}{\sqrt{n}} \quad \dots (20)$$

5.4 Choix de matériaux de référence

Si un matériau de référence est utilisé, les exigences données en 4.2.1 s'appliquent également ici.

5.5 Analyse statistique

5.5.1 Contrôle de l'écart-type intralaboratoire

Calculer la moyenne, $\bar{y}_W$, des n résultats d'essai et s_W , l'estimation de l'écart-type intralaboratoire σ_W comme suit:

$$\bar{y}_W = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_k \quad \dots (21)$$

$$s_W = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y}_W)^2} \quad \dots (22)$$

Il est nécessaire de rechercher les valeurs aberrantes dans les résultats d'essai en utilisant le test de Grubbs, comme décrit en 7.3.4 de l'ISO 5725-2:1994.

Si l'écart-type de répétabilité, σ_r , de la méthode de mesure normalisée est connu, l'estimation s_W peut être évaluée par la procédure suivante.

Calculer le rapport

$$C'' = (s_W / \sigma_r)^2 \quad \dots (23)$$

et comparer C'' avec la valeur critique

$$C''_{\text{crit}} = \chi^2_{(1-\alpha)}(v)/v$$