Publié 1981-06-01

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

Analyse chimique des métaux et des alliages légers — Interprétation statistique des circuits interlaboratoires

Chemical analysis of light metals and their alloys — Statistical interpretation of inter-laboratory trials

Le Rapport technique 7242 a été établi par le Comité technique ISO/TC 79, *Métaux légers et leurs alliages*, et approuvé par la majorité de ses membres.

Le sous-comité ISO/TC 79/SC 1 a jugé opportun de soumettre la publication de ce document sous forme de Rapport technique, car son but est de donner un ensemble de renseignements informatifs qui ne peut en aucun cas faire l'objet d'une normalisation, mais qui vise à venir en aide aux utilisateurs de normes confrontés aux problèmes complexes rencontrés au cours des études statistiques réalisées pour le dépouillement des circuits d'analyse de comparaison.

0 Introduction

Les circuits interlaboratoires visent à comparer les résultats obtenus en fonction des deux paramètres : méthodes et laboratoires.

Les différentes combinaisons ci-après peuvent être considérées :

— une méthode essayée par plusieurs laboratoires;

— plusieurs méthodes essayées à l'intérieur d'un seul laboratoire;

— deux ou plusieurs méthodes essayées par plusieurs laboratoires.

À titre d'exemple, se reporter aux tableaux 1, 2 et 3 relatifs au dosage du chrome.

Quelle que soit la combinaison choisie pour l'essai, d'une façon très générale, l'interprétation cherche à établir si les différences numériques observées sont essentiellement dues à l'action du facteur étudié (laboratoire, méthode) ou bien si ces différences peuvent être expliquées par la dispersion observée entre les résultats individuels (répétabilité ou erreur expérimentale). Dans tous les cas, les résultats du test statistique restent à interpréter sous l'angle analytique. Une méthode peut en effet posséder une répétabilité suffisamment bonne pour que de petites différences entre laboratoires soient significatives du point de vue statistique, bien que dans la pratique, ces différences puissent être considérées comme négligeables. À l'inverse, une répétabilité mauvaise ne permet pas de rendre significatives des différences pourtant importantes du point de vue de l'utilisateur.

L'interprétation statistique, même en utilisant des calculs très compliqués, n'a jamais corrigé les défauts d'une méthode ni amélioré les résultats d'un laboratoire.

C'est un outil de travail qui permet très souvent d'aboutir à des conclusions dont le mérite essentiel est à nos yeux l'objectivité.

CDU 669.71/.72 : 543

Réf. nº : ISO/TR 7242-1981 (F)

Descripteurs : métal, alliage léger, analyse chimique, analyse statistique, détermination, chrome, méthode spectrophotométrique, table statistique.

Prix basé sur 15 pages

1 Objet et domaine d'application

Le présent Rapport technique constitue une tentative pour expliquer aussi simplement que possible les résultats numériques d'un test statistique et montrer comment les utiliser dans la pratique du laboratoire.

Cette méthode simplifiée est applicable lorsque le nombre de laboratoires ne dépasse pas 20 et lorsque le nombre de résultats par laboratoire n'excède pas 10.

2 Notations utilisées

$\bar{x}_n$ désigne la moyenne arithmétique de n résultats;

S_n désigne l'écart-type estimé sur n résultats;

$S_{\bar{x}_n}$ désigne l'écart-type estimé de la moyenne de n résultats : $S_n/\sqrt{n}$;

$S_n/\bar{x}_n$ désigne l'écart-type relatif ou le coefficient de variation, en pourcentage.

NOTE — Quand on veut faire la somme ou la difference de deux écarts-types, on fait la somme ou la difference de leurs carrés et on en prend la racine.

3 Exemples d'interprétation des paramètres statistiques — Dosage du chrome

Les résultats de comparaison interlaboratoire sont présentés pour deux méthodes A et B de dosage du chrome. Il ne s'agit pas de faire une interprétation complète de ce test, mais de montrer les possibilités d'interprétation des paramètres établis.

Les résultats individuels sont donnés dans les tableaux 1 et 2.

Le tableau 3 fournit les paramètres statistiques relatifs à la comparaison des deux méthodes. Ces paramètres peuvent être explicités ou tout au moins traduits en formules plus pratiques sans qu'on ait besoin d'avoir recours au document statistique de base. Pour calculer ces paramètres, il existe une méthode normalisée à laquelle on pourra se référer.

Le tableau 4 résume les explications relatives aux paramètres donnés dans le tableau 3.

Tableau 1 — Dosage photométrique du chrome — Méthode A — Résultats

ISO *n*	IT	IT	IT	IT	IT	GB	GB	GB	GB	ES	ES	ES	HU	US	US	US	US	DE	DE
	A	B	C	D	E	B	E	F	N	A	B	C		A	B	C	D	A	B
	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %
10 = 0,	151 153 153 151 153	151 153 154 151 151	157 161 158 159 158	159 163 162 158 159	161 153 161 158 158	170 170 170 168 169	156 154 156 157 155	158 160 159 160 160	142 142 156 154 156	140 150 150 160 150	150 150		16(0) 17(0) 17(0) 16(0) 16(0) 16(0)	156 156 159 159 158	17(0) 15(0) 14(0)			134 137 137 131 131	130 130 138 132 136
13 = 0,	340 338 340 336 337	344 342 346 344 346	347 350 341 352 345	360 362 362 359 363	371 357 359 364 357	36(0) 36(0) 36(0) 37(0) 36(0)	348 348 349 349 350	362 358 353 360 365	336 340 334 340 352	330 340 350 340 350	345 350		35(0) 36(0) 36(0) 37(0) 35(0) 36(0)					325 315 338 339 337	324 327 337 318 322
15 = 0,0	161 165 163 165 161	160 163 163 163 161	142 138 138 140 142	170 173 171 168 174	179 179 171 176 181	20(0) 18(0) 19(0) 19(0) 19(0)	170 172 174 176 178	18(0) 19(0) 18(0) 16(0) 17(0)	169 166 169 166 171	145 145 15(0) 16(0) 15(0)	14(0) 14(0)	140 145 145 140 150	15(0) 14(0) 15(0) 15(0) 14(0) 16(0)	16(0) 16(0) 16(0) 16(0) 17(0) 17(0)	16(0) 16(0) 14(0) 12(0) 15(0) 15(0)	17(0) 16(0) 16(0) 16(0)		167 168 155 164 158	171 158 158 167 165
25 = 0,0			31 30 30 31 31	31 31 31 32 33	31 31 30 30 30	30 31 31 31 32	36 36 35 36 34	32 34 30 33 28	42 38 45 40 36	29 29 30 30 32	30 30 31 31 32			33 33 33 33 33	28 31 30 32 29	34 34 35 34 33 34	4(0) 4(0) 4(0) 3(0)		27 25 27 27 30

Tableau 2 — Dosage photométrique du chrome — Méthode B — Résultats

ISO *n*	IT	IT	IT	ES	US	US	DE	GB	GB	GB	GB	HU	DE	ES
	A	B	C		A	B		F	M	B	E			
	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %
10	0,154	0,172	0,158		0,163	0,163	0,162	0,160	0,156			0,170	0,165	0,162
	0,155	0,172	0,157		0,161	0,163	0,163	0,158	0,158			0,170	0,168	0,165
	0,155	0,171	0,160		0,162	0,164	0,161	0,158	0,158			0,170	0,166	0,167
	0,155	0,172	0,157		0,165	0,163	0,160	0,161	0,161			0,170	0,161	0,167
	0,156	—	0,158		0,164	0,163	0,163	0,160	0,158			0,170	0,160	0,167
13	0,349	0,364	0,360	0,350	0,357	0,362	0,360	0,370				0,368	0,340	0,365
	0,348	0,363	0,360	0,340	0,363	0,359	0,358	0,350				0,367	0,340	0,365
	0,346	0,363	0,364	0,340	0,361	0,360	0,352	0,350				0,367	0,370	0,365
	0,353	0,361	0,370	0,350	0,364	0,359	0,363	0,360				0,370	0,365	0,370
	0,353	—	0,370	—	0,366	0,360	0,362	0,360				0,370	0,370	0,372
15	0,017 4	0,017 7	0,015 5	0,016 0	0,017 8	0,017 0	0,017 3		0,018 0	0,017 0		0,018 0	0,017 3	0,017 0
	0,017 3	0,017 6	0,016 5	0,016 0	0,018 2	0,017 0	0,016 8		0,018 3	0,017 0		0,018 0	0,017 3	0,017 5
	0,017 0	0,017 5	0,017 0	0,015 5	0,017 8	0,016 3	0,017 0		0,018 0	0,017 0		0,018 0	0,017 3	0,018 0
	0,017 1	0,017 3	0,017 5	—	0,018 5	0,017 1	0,017 4		0,018 3	0,017 0		0,018 0	0,018 0	0,018 0
	0,017 4	—	0,017 5	—	0,017 4	0,016 8	0,017 0		0,018 0	0,017 0		0,018 0	0,017 8	0,018 2
25	0,003 1	0,002 8	0,003 5	0,003 1	0,003 2	0,002 9	0,003 3				0,003 0	0,003 4	0,003 5	0,002 8
	0,003 1	0,002 8	0,003 5	0,003 1	0,003 0	0,002 8	0,003 5				0,003 0	0,003 4	0,003 5	0,002 7
	0,003 1	0,002 6	0,003 0	0,003 1	0,003 5	0,002 8	0,003 3				0,003 0	0,003 3	0,003 3	0,002 7
	0,003 1	0,002 9	0,003 5	0,003 1	0,003 2	0,002 7	0,003 4				0,003 0	0,003 4	0,003 3	0,003 0
	0,003 1	—	0,003 5	—	0,003 7	0,002 8	0,003 2				0,003 0	0,003 4	0,003 5	0,003 0

Tableau 3 — Paramètres statistiques — Comparaison des deux méthodes A et B

Échantillon	ISO 10		ISO 13		ISO 15		ISO 25	
	R 2298	440	R 2298	440	R 2298	440	R 2298	440
N Nombre d'observations	77	54	68	53	89	57	70	53
K Nombre de laboratoires	16	11	14	11	18	12	14	11
$\bar{x}$ Moyenne arithmétique	0,153 89	0,162 5	0,347 83	0,359 7	0,016 17	0,017 17	0,003 231	0,003 141
Écart-type								
S_w (à l'intérieur des laboratoires)	0,004 45	0,001 614	0,005 83	0,006 340	0,000 205 9	0,000 368	0,000 185	0,000 136
S_b (entre laboratoires)	0,009 44	0,004 916	0,011 73	0,006 249	0,001 335	0,000 573	0,000 325	0,000 244
S_t (total)	0,0104 5	0,005 174	0,013 1	0,008 902	0,001 485	0,000 680	0,000 374	0,000 280
S_n (one pool)	0,010 15	0,004 998	0,012 78	0,008 737	0,001 457	0,000 664	0,000 365	0,000 271
Limites de confiance 99 %								
$S_t \cdot tN - 1 \pm$	0,027 69	0,013 84	0,034 8	0,023 84	0,003 93	0,001 81	0,000 992	0,000 749
$S_t \cdot tK - 1 \pm$	0,030 80	0,016 40	0,039 5	0,028 21	0,004 30	0,002 11	0,001 126	0,000 887
Limites de confiance 95 %								
$S_t \cdot tN - 1 \pm$	0,020 85	0,010 38	0,026 2	0,017 88	0,002 96	0,001 36	0,000 747	0,000 562
$S_t \cdot tK - 1 \pm$	0,022 27	0,011 53	0,028 3	0,019 83	0,003 13	0,001 50	0,000 808	0,000 624

Tableau 4 — Explications relatives aux paramètres statistiques figurant au tableau 3

Paramètres	Signification	Utilisation
S_w	Caractérise la dispersion à l'intérieur des laboratoires (c'est la répétabilité).	Terme de référence pour évaluer l'effet laboratoire ou l'effet méthode.
S_b	Caractérise l'effet du facteur étudié (laboratoire ou méthode). Pour l'estimer, il faut au préalable calculer la dispersion observée entre les moyennes, et retrancher à cette dispersion celle qui est caractérisée par S_w. Il est indépendant du nombre de mesures effectuées dans chaque laboratoire.	S'il est significatif, il constitue un terme important dans l'estimation de deux autres paramètres [(S_t et $S_{t\alpha}$ $(K - 1)$].
S_t	N'a de signification que si S_b existe; c'est l'écart-type relatif à une seule mesure faite par un seul laboratoire : reproductibilité (pour une mesure) $S_t^2 = S_b^2 + S_w^2$	Dans de nombreux cas, il n'est pas «physiquement» différent de S_b et peu affecté par le nombre de répétitions n.
S_n (S_N serait plus logique)	Écart-type de l'ensemble des N résultats. N'a de signification que si S_b n'existe pas. Il n'est pas alors différent de S_w qu'on a déjà forcément calculé.	On utilise plus souvent S_w.
$S_t \cdot t_\alpha$ $(N - 1)$ α = risque $N - 1$ = d.d.l.	Caractérise l'intervalle de confiance de la vraie valeur (au risque α) lorsque S_b n'est pas significatif et qu'on n'a fait qu'une détermination. $S_N \cdot t_\alpha$ $(N - 1)$ serait plus logique.	Établissement de l'intervalle de confiance d'un résultat; $(N - 1)$ est suffisamment élevé en général pour que $t = 2{,}0$ pour $\alpha = 0{,}05$.
$S_t \cdot t_\alpha$ $(K - 1)$ α = risque $K - 1$ = d.d.l.	Caractérise l'intervalle de confiance de la vraie valeur (au risque α) lorsque S_b est significatif et qu'on a fait une seule détermination.	Donne un intervalle de confiance réaliste servant à comparer des valeurs entre elles; t est fonction de $(K - 1)$; (donné par la table de Student).

3.1 Un tel circuit interlaboratoire permet de répondre objectivement à un certain nombre de questions que peuvent se poser les analystes, entre autres :

a) Pour une méthode donnée, peut-on considérer que tous les laboratoires ont fourni le même résultat?

b) Les résultats moyens correspondant à chaque méthode sont-ils les mêmes?

c) Lorsqu'on a répondu à ces questions, quel intervalle de confiance conviendra-t-il d'affecter à un résultat? Peut-on ou non améliorer cet intervalle en effectuant des répétitions?

3.2 Effet du facteur étudié (effet laboratoire)

Pour tenter de répondre objectivement à ces questions, la méthode statistique utilise le principe suivant : comparer la dispersion des résultats moyens caractérisant le facteur étudié à la dispersion expérimentale observée à l'intérieur des séries de résultats.

3.2.1 Si le rapport de ces dispersions n'est pas suffisamment grand, c'est-à-dire s'il ne dépasse pas un certain seuil donné par une table[1], on ne peut pas dire que le facteur étudié a introduit une dispersion supplémentaire.

3.2.2 Par contre, si le rapport des dispersions dépasse le seuil fixé, au risque choisi, on peut alors estimer dans la dispersion observée des moyennes, quelle est la part de la dispersion expérimentale, et la retrancher de façon à estimer l'effet propre du facteur étudié.

3.2.3 Si l'on se rapporte au tableau 3, échantillon ISO 13 — colonne A (cas d'une méthode utilisée par plusieurs laboratoires) :

S_w est l'écart-type qui permet de caractériser la dispersion à l'intérieur des laboratoires; c'est l'écart-type expérimental commun[2] : il est de 58 ppm pour une teneur moyenne de 3 480 ppm, soit 1,7 % en valeur relative.

Chacune des moyennes de cinq valeurs obtenues par un laboratoire pour cet échantillon aura une dispersion expérimentale caractérisée par un écart-type de :

$$\frac{58}{\sqrt{5}} = 26 \text{ ppm}$$

Or l'écart-type qui caractérise la dispersion observée des moyennes est de 123 ppm (ne figure pas au tableau 3). Le rapport des deux dispersions : $\left(\frac{123}{26}\right)^2 = 22$ est supérieur au seuil donné par la table de Snedecor au risque $\alpha = 0{,}05$ et pour les nombres de degrés de liberté appropriés.

3.2.4 On peut donc affirmer, au risque choisi de se tromper, que les résultats sont différents d'un laboratoire à l'autre eu égard à la dispersion expérimentale : il y a un effet laboratoire. Cet effet est caractérisé dans le tableau 3 par S_b, tel que :

$$S_b^2 = S^2_{\text{observé entre moyennes}} - \frac{S_w^2}{5}$$

Une moyenne de n résultats obtenue ultérieurement par un seul laboratoire sera caractérisée par un écart-type $S_{t(n)}$ (dit écart-type de reproductibilité) tel que :

$$S^2_{t(n)} = S_b^2 + \frac{S_w^2}{n}$$

Si, comme c'est assez souvent le cas, S_b est relativement grand par rapport à S_w, il ne sert pratiquement à rien de faire plusieurs répétitions dans le but d'améliorer la précision. De toute façon, S_t ne peut jamais être inférieur à S_b.

NOTE — Il y a lieu de remarquer que ce qui a été appelé $S^2_{\text{observé entre moyennes}}$ n'est autre que $S^2_{t(n)}$ quand $n = 5$.

1) Table de Snedecor.

2) En toute rigueur, il faut appliquer un test préliminaire d'homogénéité des dispersions à l'intérieur des laboratoires.

3.2.5 Dans le cas où le test statistique n'a pas permis d'affirmer que la dispersion observée des moyennes est significativement supérieure à la dispersion expérimentale, on ne peut pas calculer d'effet laboratoire, et la dispersion qui affectera un résultat ultérieur sera établie à partir de S_n qui n'est pas significativement différent de S_w.

On considère en fait que tous les résultats individuels font partie d'une seule et même population dont la dispersion n'est due qu'à l'erreur expérimentale. Cette dispersion va alors diminuer en fonction du nombre de répétitions.

3.3 Intervalles de confiance des résultats

On aboutit donc à deux limites de confiance, suivant qu'il existe ou non un effet de laboratoire.

Pour un seuil de probabilité α choisi, on considérera les cas suivants.

3.3.1 Cas où il n'y a pas d'effet laboratoire

$S_t\ [t_{\alpha,\ (N-1)}]$[1] du tableau 3 représente l'intervalle de confiance affectant un seul résultat obtenu par un laboratoire (S_t n'est pas significativement différent de S_n ni de S_w. Ce sont trois estimations différentes de la même dispersion). Cet intervalle diminue comme $1/\sqrt{n}$ dans le cas de n répétitions. Dans l'exemple, cette limite n'est pas utilisable puisque l'effet laboratoire existe.

3.3.2 Cas où un effet laboratoire a été mis en évidence

$S_t\ [t_{\alpha,\ (k-1)}]$ du tableau 3 représente l'intervalle de confiance affectant un seul résultat obtenu par un laboratoire; cet intervalle diminuera dans le cas de n répétitions, suivant la formule :

$$S_t^2 = S_b^2 + \frac{S_w^2}{n}$$

Dans l'exemple, cet intervalle est pratiquement indépendant de n puisque S_b (effet laboratoire) est grand devant S_w.

Dans les formules précédentes,

t_α est la variable Student-Fischer;

$k-1$ est le nombre de degrés de liberté de S_t lorsque S_b est significatif.

3.4 Il existe une méthode normalisée pour calculer tous les paramètres mentionnés et utilisés dans le tableau 3. Cette méthode est assez laborieuse et requiert une certaine habitude.

On propose ci-après une méthode extrêmement simple, ne nécessitant que quelques calculs élémentaires et qui aboutit aux mêmes conclusions que la méthode qu'on peut qualifier «d'orthodoxe» (ou méthode des carrés).

Cette méthode simplifiée s'applique lorsque le nombre de laboratoires ne dépasse pas 20 et que le nombre de résultats par laboratoire ne dépasse pas 10.

On utilise trois tables statistiques établies à cet effet et qui permettent, à partir du seul paramètre qu'on appelle l'étendue[1], d'établir

- que la population se prête aux tests (tests de vérifications préalables);
- qu'il existe, ou non, un effet laboratoire;
- l'importance de cet effet, s'il existe;
- l'incertitude qui caractérise un résultat ou une moyenne de n résultats.

Le mode opératoire et les tables sont donnés dans ce qui suit.

1) Cette formule donnée dans le tableau 3 ajoute à la difficulté de compréhension. En effet, la lettre t de S_t signifie «total», alors que le t suivant représente la variable de Student-Fisher qui aurait dû être affectée de α; $(N-1)$ représente le nombre de degrés de liberté de S_t dans ce cas.

1) L'étendue d'une série de mesures est la différence entre le résultat le plus fort et le résultat le plus faible de la série.

4 Exemples d'interprétation rapide d'un circuit interlaboratoire

Tous les laboratoires doivent avoir rendu le même nombre de résultats individuels et chacun avec un nombre de chiffres significatifs donné.

La méthode est valable pour k laboratoires ($k \leqslant 20$) rendant n résultats chacun ($n \leqslant 10$).

Mode opératoire donné ci-dessous; un exemple d'application est donné à partir des résultats du tableau 1 (voir tableau 5).

4.1 Possibilité d'appliquer un test statistique à l'ensemble des résultats

4.1.1 Examen des moyennes — laboratoires «aberrants», voir table 7 de l'annexe. Le test de Dixon permet d'éliminer un laboratoire «trop fort» ou un laboratoire «trop faible».

4.1.2 Homogénéité des dispersions internes (expérimentales), voir table 8 de l'annexe. Calcul des étendues w_o pour chaque laboratoire. Tests utilisables : $w_{o\,max.}/\Sigma w_o$.

4.2 Estimation de la dispersion expérimentale commune (voir table 9 de l'annexe)

Étendue moyenne $\overline{w}_o$ divisée par le coefficient approprié $C_{n,\,k}$. La table 9 donne le nombre de degrés ν' de liberté qui caractérise l'écart-type :

$\overline{w}_o/C_{n,\,k} = S_w$ avec ν' degrés de liberté.

4.3 Existence d'un effet laboratoire

La question est de savoir si la dispersion observée sur les moyennes fournies par les laboratoires est significativement plus grande que celle qui peut être expliquée par la dispersion expérimentale (S_w).

On appelle $w_{\bar{x}}$ l'étendue des moyennes $\bar{x}$ (différence entre la plus grande et la plus petite moyenne).

Test utilisé

On forme le rapport $q'_{\text{calculé}} = w_{\bar{x}}/\overline{w}_o$ qu'on compare à la valeur $q'_{\text{théorique}}$ de la table 10 (au risque choisi) pour

k = nombre de laboratoires;

n = nombre de mesures par laboratoire.

4.3.1 Si $q'_{\text{calculé}} < q'_{\text{théorique}}$: il n'y a pas d'effet laboratoire, l'incertitude est caractérisée par S_w et diminue comme $1/\sqrt{n}$. Un résultat obtenu dans un laboratoire sera donc affecté d'un intervalle égal à $\pm\ 2\ S_w$; s'il y a eu quatre déterminations, l'intervalle sera $\pm\ 2\ S_w/2$.

4.3.2 Si $q'_{\text{calculé}} > q'_{\text{théorique}}$: l'effet laboratoire existe et l'on peut affirmer que les différences numériques observées ne sont pas seulement dues à la dispersion expérimentale (au risque α de se tromper).

4.3.2.1 On calcule alors l'écart-type qui caractérise la dispersion observée sur les moyennes :

$w_{\bar{x}}/C_k = S_{\bar{x}}$

C_k est donné par la table 11 (voir l'annexe).

4.3.2.2 Effet laboratoire :

$$S_b^2 = S_{\bar{x}}^2 - \frac{S_w^2}{n}$$

Cet effet est indépendant du nombre de mesures faites dans chaque laboratoire.

4.3.2.3 Incertitude sur les résultats obtenus par un laboratoire effectuant n mesures.

Cette incertitude sera établie à partir de l'écart-type de reproductibilité S_R tel que :

- si $n = 1$, $S_R^2 = S_b^2 + S_w^2$
- si $n = 4$, $S_R^2 = S_b^2 + S_w^2/4$
- si $n = 9$, $S_R^2 = S_b^2 + S_w^2/9$

Pour un intervalle de confiance à 95 %, on prend généralement 2 S_R pour caractériser les résultats obtenus par un laboratoire et 2,8 S_R pour la petite différence significative entre deux valeurs $(2{,}8 = 2 \times \sqrt{2})$.

Ceci est vrai lorsque le nombre de laboratoires est élevé. Par contre, si $4 < k < 20$, on doit prendre non pas 2 S_R, mais tS_R; les valeurs de t sont celles de la table de Student-Fischer pour un nombre de degrés de liberté approprié.

Les valeurs de t au niveau de confiance de 95 % sont données dans la table 11 de l'annexe.

5 Dosage photométrique du chrome — Méthode A

Tableau 5 — Analyse rapide de la dispersion : exemple 1 (échantillon ISO 13)

ISO 13	IT	IT	IT	IT	IT	GB	GB	GB	GB	ES	ES	HU	DE	DE
	A	B	C	D	E	B	E	F	N	A	B	—	A	B
	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %	Cr %
	10^{-3}													
	340	344	347	360	371	36(0)	348	362	336	330	345	35(0)	325	324
$n = 5$	338	342	350	362	357	36(0)	348	358	340	340	350	36(0)	315	327
	340	346	341	362	359	36(0)	349	353	334	350		36(0)	338	337
$k = 13$	336	344	352	359	364	37(0)	349	360	340	340		37(0)	339	318
	337	346	345	363	357	36(0)	350	365	352	350		35(0)	337	322
$\overline{x}_5$	338	344	347	361	**362**	**362**	349	359	340	342		358	331	**326**
w_5	4	4	11	4	14	10	2	12	18	20		20	24	19

5.1 Tests d'homogénéité

5.1.1 Il n'y a manifestement pas de moyenne aberrante. Dans le doute, on peut appliquer le test de Dixon (voir table 7 de l'annexe).

5.1.2 Il y a lieu d'examiner si les dispersions à l'intérieur des laboratoires sont homogènes :

$w_{max.}/\Sigma w_o = 24/162 = 0{,}15$

Le tableau 8 (voir l'annexe) donne : 0,162.

On peut donc considérer qu'il existe un écart-type commun qui permet de caractériser la dispersion expérimentale à l'intérieur des laboratoires.

5.2 Existence d'un effet laboratoire

5.2.1 Estimation de l'écart-type expérimental commun aux laboratoires :

$S_{w_o} = \overline{w}_o/C_{(n,\ k)}$ avec $n = 5$; $k = 13$

$\overline{w}_o = \Sigma w_o/13 = 162/13 = 12{,}5$

Le tableau 9 donne $C_{(5,13)} = 2{,}33$ et 58,5 degrés de liberté.

$S_{w_o} = 12{,}5/2{,}33 = 5{,}35$ (la méthode des carrés donne 5,8).