

NORME INTERNATIONALE

ISO 8466-1

Première édition
1990-03-01

Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance

Partie 1:
Évaluation statistique de la fonction linéaire
d'étalonnage

ISO 8466-1:1990

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7f3764b3-03e5-4ac3-a4fa-77890c6690/iso-8466-1-1990>
Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics

Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function

INCUBATE

ISO



Numéro de référence
ISO 8466-1 : 1990 (F)

Sommaire

	Page
Avant-propos	iii
1 Domaine d'application	1
2 Définitions	1
3 Symboles	2
4 Performance	3
4.1 Choix de l'étendue de travail	3
4.2 Étalonnage et caractéristiques de la méthode	4
4.3 Estimation	5
5 Exemple	6
5.1 Choix de l'étendue de travail	6
5.2 Étalonnage et caractéristiques de la méthode	7
5.3 Évaluation	7
Annexe A Bibliographie	8

© ISO 1990

Droits de reproduction réservés. 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

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 approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 8466-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7b3764b3-03e5-4ac3-a4fa-178e90c669f0/iso-8466-1-1990>

L'ISO 8466 comprend les parties suivantes présentées sous le titre général *Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance*:

- *Partie 1: Évaluation statistique de la fonction linéaire d'étalonnage*
- *Partie 2: Stratégie d'étalonnage pour fonctions d'étalonnage non-linéaires*
- *Partie 3: Méthode d'addition des standards*
- *Partie 4: Évaluation de la limite de détection et de la limite de détermination d'une méthode analytique fondamentale.*

L'annexe A est donnée uniquement à titre d'information.

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 8466-1:1990

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7f3764b3-03e5-4ac3-a4fa-d78e90c669f0/iso-8466-1-1990>

Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance

Partie 1: Évaluation statistique de la fonction linéaire d'étalonnage

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 8466 décrit les phases d'évaluation des caractères statistiques de la fonction linéaire d'étalonnage. Elle est applicable aux méthodes exigeant un étalonnage. D'autres parties de l'ISO 8466 porteront sur la détermination de la limite de détection et de la limite de détermination, de l'effet des interférences et d'autres caractères de fonctionnement.

Elle est spécialement prévue pour l'évaluation de la méthode analytique et pour le calcul des caractéristiques de performance de la fonction d'étalonnage.

Afin d'obtenir des résultats analytiques comparables et pour servir de base au contrôle analytique de la qualité, l'étalonnage et l'évaluation des méthodes d'analyse doivent être effectués de façon uniforme.

2 Définitions

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 8466, les définitions suivantes s'appliquent.

2.1 méthode d'analyse: Une méthode d'analyse se compose d'instructions de procédure, de mesurage, d'étalonnage et d'évaluation (voir figure 1).

Tandis que les instructions de procédure et de mesurage dépendent de la méthode et sont donc l'objet de la normalisation de la méthode en question, les instructions d'étalonnage et d'évaluation sont valables pour toute méthode d'analyse exigeant un étalonnage.

2.2 instruction d'étalonnage: Décrit la méthode permettant de déterminer la fonction d'étalonnage à partir de valeurs d'information, y_i , obtenues en mesurant des concentrations étalons données, x_i . La pente de la fonction d'étalonnage, b , en tant que mesure de la sensibilité de la méthode d'analyse, et l'écart-type de la méthode, s_{x_0} , sont des indices de performance et des caractères résultant de l'expérience d'étalonnage.

L'écart-type, s_{x_0} , permet de comparer les méthodes d'analyse indépendantes.

Pour l'utilisateur de la méthode, ces caractères représentent des critères de contrôle interne de la qualité en laboratoire.

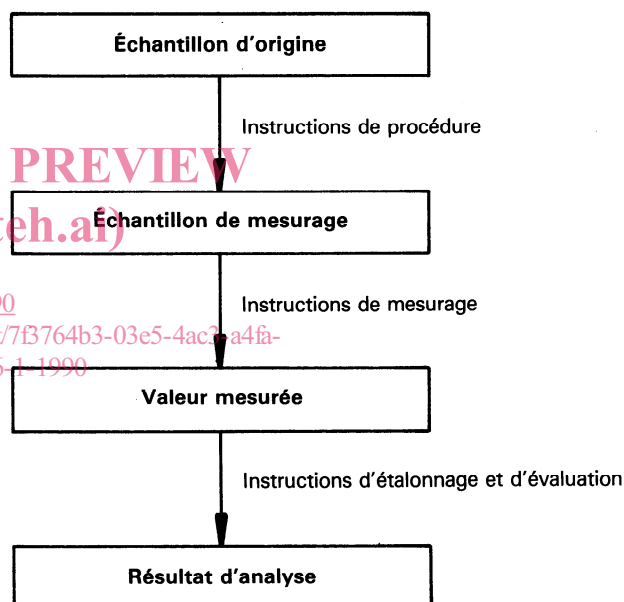


Figure 1 — Méthode d'analyse

2.3 instruction d'évaluation: Guide de calcul permettant de calculer des concentrations à partir des valeurs mesurées en utilisant la fonction d'étalonnage. En outre, l'intervalle de confiance permet d'évaluer la confiance à accorder au résultat d'analyse^[2].

2.4 valeurs mesurées: Valeurs initiales (par exemple l'extinction) dépendant de la concentration dans un système de mesurage.

NOTE — Valeur mesurée et valeur d'information sont synonymes.

2.5 écart-type résiduel, s_y : L'écart-type résiduel chiffre la dispersion des valeurs d'information autour de la ligne de régression calculée. C'est un indice de performance qui décrit la fidélité de l'étalonnage.

Dans la présente partie de l'ISO 8466, l'écart-type de la méthode est l'écart-type de la performance de l'étalonnage.

2.6 écart-type de la méthode, s_{x_0} : Quotient de l'écart-type résiduel, s_y , par la sensibilité de la fonction d'étalonnage, b . C'est un indice de performance pour l'exécution de la méthode d'analyse, et il est valable dans l'étendue de travail (voir équation 13).

Dans la présente partie de l'ISO 8466, l'écart-type de la méthode est l'écart-type de la performance de l'étalonnage.

2.7 coefficient de variation de la méthode, V_{x_0} : Quotient de l'écart-type de la méthode, s_{x_0} , par la moyenne correspondante, \bar{x} , qui est le centre de l'étendue de travail. Voir aussi note en 2.5 et 2.6.

2.8 étendue de travail (d'une méthode d'analyse): Intervalle établi expérimentalement et prouvé statistiquement par l'étalonnage de la procédure entre la concentration ou la masse la plus faible et la concentration ou la masse la plus élevée. La limite la plus basse possible d'une étendue de travail est la limite de détection d'une méthode d'analyse.

2.9 homogénéité des variances: L'homogénéité des variances de l'ensemble des données telles que celles que l'on obtient à partir d'analyses répétées à différents niveaux, est confirmée si ces variances ne sont pas nettement en corrélation avec leurs concentrations respectives.

2.10 sensibilité de la méthode d'analyse: Est donnée par la pente de la fonction d'étalonnage de la méthode d'analyse complète, y compris les phases de procédure dans l'étendue de travail en question.

2.11 échantillon de mesurage (échantillon de réaction): Un échantillon que l'on peut soumettre directement au mesurage du déterminant. On obtient normalement un échantillon de mesurage en ajoutant les réactifs requis à l'échantillon pour analyse. Bien sûr, les échantillons de mesurage et analytique sont identiques si l'on ne doit ajouter aucun réactif à l'échantillon analytique.

3 Symboles

x_i	Concentration du $i^{\text{ème}}$ échantillon-étalon.
i	Indice 1, 2, ..., N des niveaux de concentration.
N	Nombre de niveaux de concentration (pour la présente partie de l'ISO 8466, $N = 10$).
x_1	Concentration de l'échantillon-étalon au niveau le plus bas de l'étendue de travail (1 ^{er} échantillon type).
x_{10}	Concentration de l'échantillon-étalon au niveau le plus haut de l'étendue du travail (10 ^{ème} échantillon type).
$y_{i,j}$	$j^{\text{ème}}$ valeur d'information pour la concentration x_i .
j	Indice 1, 2, ..., n_i de la répétition j du niveau i .
n_i	Nombre de répétitions par niveau x_i .

\bar{y}_i	Moyenne des valeurs d'information $y_{i,j}$ des échantillons-étalons, ayant la concentration x_i .
\hat{y}_i	Valeur d'information de la concentration étalon x_i calculée via la fonction d'étalonnage.
s_i^2	Variance des valeurs d'information pour les analyses des échantillons-étalons, ayant la concentration x_i .
f_i	Degrés de liberté pour le calcul de la variance $f_i = n_i - 1$.
a	Blanc calculé (ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage).
b	Sensibilité de la méthode (pente de la ligne d'étalonnage, coefficient de régression).
\bar{x}	Moyenne des concentrations étalons x_i , résultant de l'expérience d'étalonnage.
\bar{y}	Moyenne des valeurs d'information y_i , résultant de l'expérience d'étalonnage.
s_y	Écart-type résiduel.
s_{y_1}	Écart-type résiduel, obtenu par calcul d'une régression linéaire.
s_{y_2}	Écart-type résiduel obtenu par calcul d'une régression non linéaire.
s_{x_0}	Différence des variances.
y	Valeur d'information d'un échantillon analysé.
n	Nombre de répétitions sur le même échantillon analysé.
\bar{y}	Moyenne des valeurs d'information résultant de n répétitions.
\hat{x}	Concentration de l'échantillon analytique, calculée à partir de la valeur d'information y .
\hat{x}	Concentration de l'échantillon analytique, calculée à partir de la moyenne des valeurs d'information \hat{y} .
$t(f_1, 1 - \alpha)$	Valeur tabulée de la loi de t avec $f_1 = N - 2$ degrés de liberté et un niveau de confiance $(1 - \alpha)$ (variable t de la loi de Student).
$F(f_1, f_2, 1 - \alpha)$	Valeur tabulée de la loi de F (Fisher-Snedecor) avec f_1 et f_2 degrés de liberté et un niveau de confiance $(1 - \alpha)$.
s_{x_0}	Écart-type de la méthode.
V_{x_0}	Coefficient de variation de la méthode.
$VB(\hat{x})$	Intervalle de confiance pour la concentration \hat{x} .
$VB(\hat{\bar{x}})$	Intervalle de confiance de la moyenne $\hat{\bar{x}}$ de la concentration.

4 Performance

4.1 Choix de l'étendue de travail

Chaque expérience d'étalonnage commence par le choix d'une étendue de travail préliminaire^[3].

L'étendue de travail dépend

- a) de l'objectif pratique de l'étalonnage

L'étendue de travail doit couvrir l'étendue d'application pour l'analyse de l'eau, des eaux usées et des boues, dans la mesure du possible. La concentration la plus fréquente de l'échantillon devrait se trouver au centre de l'étendue de travail.

- b) de la faisabilité technique

Les valeurs mesurées obtenues doivent être en corrélation linéaire avec les concentrations. Cela implique que les valeurs mesurées obtenues près de la limite inférieure de l'étendue de travail doivent être distinguées des blancs réactifs de la méthode. La limite inférieure de l'étendue de travail devrait donc être égale ou supérieure à la limite de détection de la méthode. Les phases de dilution et de concentration devraient être réalisables sans risques de biais.

- c) de la variance des valeurs d'information qui doivent être indépendantes de la concentration.

L'indépendance se vérifie par un test statistique de la linéarité^[6, 8].

4.1.1 Préparation de l'étalonnage

Après avoir établi l'étendue préliminaire de travail, on détermine les valeurs mesurées d'au moins cinq (*N* recommandé = 10) échantillons-étalons. Les concentrations *x_i* de ces échantillons-étalons doivent être réparties à égale distance sur toute l'étendue de travail. Afin de vérifier l'homogénéité des variances, on effectue dix répétitions pour la concentration la plus faible et dix pour la concentration la plus forte (*x₁* et *x₁₀*) de l'étendue du travail. De ces séries de mesurages, on obtient dix valeurs d'information, *y_{i,j}* (voir tableau 1).

4.1.2 Test d'homogénéité des variances

Les deux relevés des concentrations *x₁* et *x₁₀* sont utilisés pour calculer les variances *s₁²* et *s₂²* comme indiqué dans l'équation (1)

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \dots (1)$$

avec la moyenne:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \text{ pour } i = 1 \text{ ou } i = 10 \dots (2)$$

Les variances sont testées (test de *F*) afin d'examiner les différences significatives aux limites de l'étendue de travail^[5, 6].

Pour les tests de *F*, on détermine la valeur d'essai PG à partir de l'équation (3)

$$PG = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} \text{ pour } s_{10}^2 > s_1^2 \dots (3)$$

$$PG = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \text{ pour } s_1^2 > s_{10}^2$$

On compare PG aux valeurs tabulées de la distribution *F*^[5].

Décision:

- a) si $PG < F_{f_1; f_2; 0,99}$, l'écart entre les variances *s₁²* et *s₂²* n'est pas significatif.

- b) si $PG > F_{f_1; f_2; 0,99}$, l'écart entre les variances *s₁²* et *s₂²* est significatif.

Dans le cas de b), l'étendue préliminaire de travail devrait être réduite jusqu'à ce que la différence entre les variances s'avère uniquement aléatoire.

Tableau 1 – Relevé d'étalonnage

<i>i</i>	<i>x_i</i>	<i>y_{i,1}</i>	<i>y_{i,2}</i>	<i>y_{i,3}</i>	<i>y_{i,4}</i>	<i>y_{i,5}</i>	<i>y_{i,6}</i>	<i>y_{i,7}</i>	<i>y_{i,8}</i>	<i>y_{i,9}</i>	<i>y_{i,10}</i>
1											
2											
3											
4											
5											
6											
7											
8											
9											
10											

4.1.3 Test de linéarité^[2, 6, 8]

Le test le plus simple pour contrôler la linéarité est la représentation graphique des données d'étalonnage avec la courbe de régression calculée. Une non-linéarité est évidente (voir figure 2).

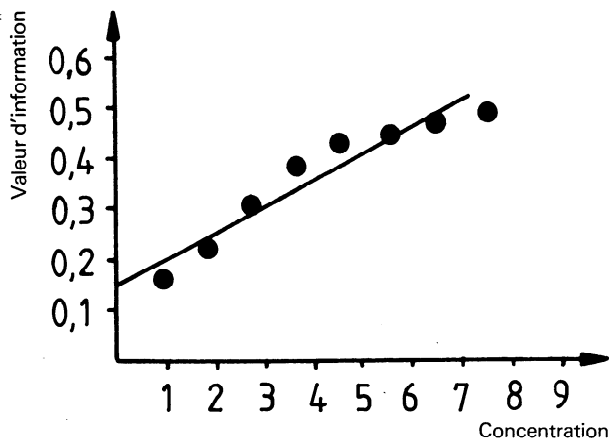


Figure 2 — Contrôle de la linéarité graphique

Dans le test statistique de linéarité, les données d'étalonnage sont utilisées pour calculer une fonction d'étalonnage linéaire, ainsi qu'une fonction d'étalonnage non linéaire, toutes deux présentant un écart-type résiduel s_{y1} ou s_{y2} .

La différence des variances DS^2 est calculée au moyen de l'équation (4) :

$$DS^2 = (N - 2) s_{y1}^2 - (N - 3) s_{y2}^2$$

Degrés de liberté: $f = 1$.

DS^2 et les variances de la fonction d'étalonnage non-linéaire sont soumis à un test de F en vue d'examiner des différences significatives.

La valeur de PG requise pour le test de F est calculée au moyen de l'équation (5)

$$PG = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} \dots (5)$$

Décision :

- a) Si $PG < F$: La fonction d'étalonnage non linéaire ne donne pas un ajustement amélioré; par exemple, la fonction d'étalonnage est linéaire.
- b) Si $PG > F$: L'étendue du travail doit être réduite le plus possible pour obtenir une fonction d'étalonnage linéaire; sinon, les valeurs d'information provenant des échantillons analysés doivent être évaluées en utilisant une fonction d'étalonnage non linéaire.

4.2 Étalonnage et caractéristiques de la méthode

Après avoir déterminé l'étendue de travail finale, on analyse dix échantillons-étalons conformément à toutes les phases de la méthode d'analyse afin d'obtenir ($N = 10$) valeurs y_i mesurées (voir tableau 2).

Le mesurage par rapport à un blanc réactif n'est pas admis, étant donné que l'on perd ainsi l'information précieuse de l'amplitude du blanc. Le milieu de comparaison permettant de mettre l'instrument à zéro est toujours, si possible, un solvant pur (par exemple de l'eau pure).

Tableau 2 — Relevé de régression linéaire simple

i	x_i	x_i^2	y_i	y_i^2	$x_i \cdot y_i$
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10 = N					
$\sum_{i=1}^N$					

Les dix jeux de données, constitués de valeurs x_i et y_i , sont soumis à une analyse de régression linéaire permettant d'obtenir les coefficients a et b de la fonction d'étalonnage qui décrivent la corrélation linéaire entre la concentration x , variable indépendante, et la valeur mesurée y , variable dépendante.

La fonction d'étalonnage ainsi que les caractéristiques de la méthode devraient résulter de données obtenues à partir d'une étendue de travail x_1 à x_{10} , telle qu'elle a été établie à partir du mesurage, non corrigée pour les blancs réactifs. On ne doit généralement inclure aucune valeur de blanc (concentration $x = 0$) dans l'expérience d'étalonnage, et donc dans la méthode des moindres carrés de la régression.

La fonction d'étalonnage linéaire est donnée par l'équation (6)

$$y = a + bx \dots (6)$$

On obtient les coefficients à partir des équations (7) pour la sensibilité (pente de la fonction d'étalonnage) et (8) pour l'origine des ordonnées (blanc réactif calculé)

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \dots (7)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \dots (8)$$

Les coefficients donnent une estimation de la fonction réelle, laquelle est limitée par la dispersion inévitable de la méthode. La

fidélité de l'estimation est quantifiée par l'écart-type résiduel s_y , sous forme de mesure de la dispersion de valeurs d'information autour de la ligne d'étalonnage, comme donné par l'équation (9)

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N - 2}} \quad (9)$$

4.3 Estimation

On obtient la concentration d'un échantillon analysé

a) à partir d'une valeur mesurée y , pour avoir \hat{x}

$$\hat{x} = \frac{y - a}{b} \quad \dots (10)$$

où

b) à partir de la moyenne d'une série de répétitions \bar{y} , obtenues sur le même échantillon d'origine, pour avoir $\hat{\bar{x}}$

$$\hat{\bar{x}} = \frac{\bar{y} - a}{b} \quad \dots (11)$$

Quant à l'incertitude d'un résultat analytique, il ne faut pas oublier que l'erreur analytique se compose de l'incertitude de la détermination de la valeur mesurée, et de l'incertitude de l'estimation des coefficients de régression^[2].

De la loi de la propagation de l'erreur, on déduit ce qui suit: pour chaque valeur x , il existe un intervalle de confiance pour la valeur réelle y , dont les points limites se trouvent sur deux tracés hyperboliques encadrant la droite d'étalonnage. Entre ces deux tracés, on peut s'attendre à ce que la fonction réelle d'étalonnage ait un seuil de signification α , déterminé par la variable de Student pour $N - 2$ degrés de liberté et un niveau de confiance de $1 - \alpha$.

Les intervalles de confiance des résultats analytiques, calculés à partir de la fonction d'étalonnage, sont donnés par les intersections avec les tracés hyperboliques respectifs à la figure 3. L'estimation des intervalles de confiance est obtenue à partir de l'équation (12)^[7]

$$\hat{x}_{1,2} = \hat{x} \pm VB(\hat{x})$$

$$\hat{x}_{1,2} = \frac{\hat{y} - a}{b} \pm$$

$$\pm \left(\frac{s_y \cdot t}{b} \times \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{\hat{n}} + \frac{(\hat{y} - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \dots (12)$$

NOTE - Si $\hat{n} = 1$, $\hat{x}_{1,2} = \hat{x}_{1,2}$.

L'équation (12) indique que l'intervalle de confiance $VB(\hat{x})$ encadre la valeur analytique réelle avec une étendue régie par la sûreté statistique de la loi de Student. L'amplitude de $VB(\hat{x})$ est principalement déterminée par le nombre de répétitions \hat{n} et leurs résultats, la moyenne des valeurs d'information \bar{y} ainsi

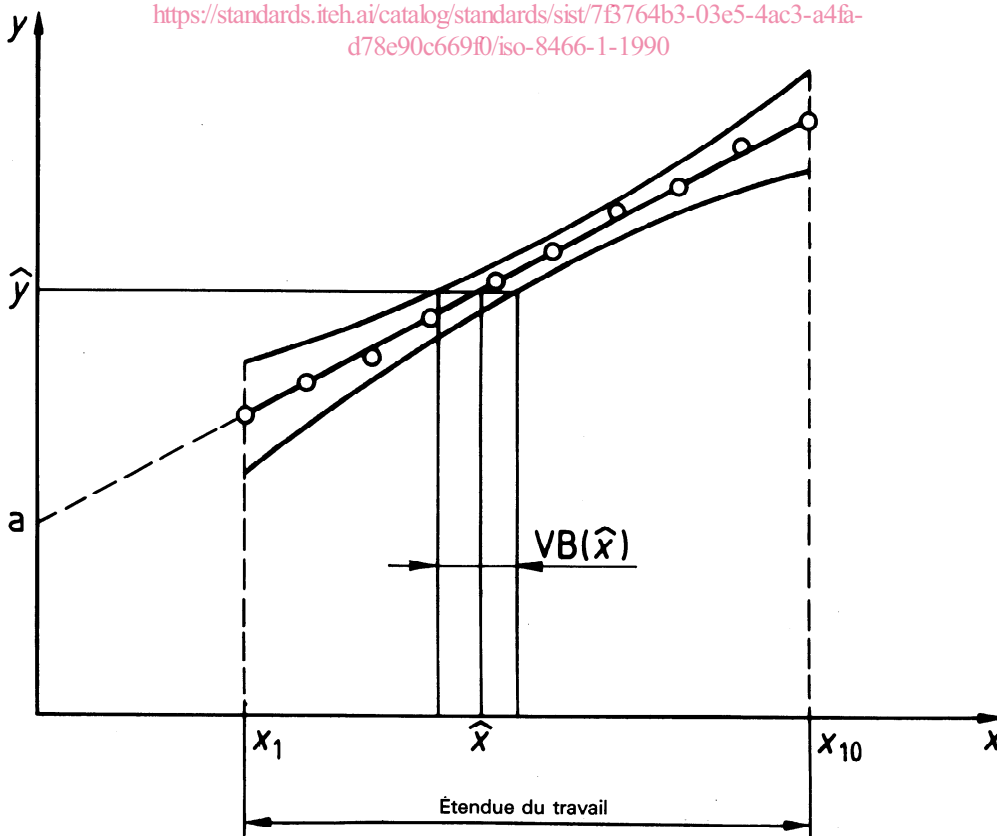


Figure 3 — Étendue de travail x_1 à x_{10} , droite d'étalonnage avec bande de confiance et un résultat analytique unique avec son intervalle de confiance approuvé

iTech STANDARD PREVIEW
standards.iteh.ai
ISO 8466-1:1990
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7f3764b3-03e5-4ac3-a4fa-d78e90c669f0/iso-8466-1-1990>