

---

---

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

iTeh STANDARD PREVIEW

**Partie 2:**

Stratégie d'étalonnage pour fonctions  
d'étalonnage non linéaires du second degré

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/45111111/iso-8466-2-1993/ef2386d7ebd0/iso-8466-2-1993>

*Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and  
estimation of performance characteristics —*

*Part 2: Calibration strategy for non-linear second order calibration functions*



## Sommaire

	Page
1	1
2	1
3	2
3.1	2
3.2	2
3.3	3
4	3
5	4
5.1	4
5.2	5
5.3	5
5.4	5
6	5
6.1	5
6.2	6
6.3	6
6.4	6
7	8
7.1	8
7.2	8
 <b>Annexes</b>	
A	10
B	12

© ISO 1993

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 vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 8466-2 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 7, *Fidélité et justesse*.

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 du second degré*
- *Partie 3: Méthode des ajouts dosés*
- *Partie 4: Évaluation de la limite de détection et de la limite de détermination d'une méthode analytique fondamentale*

L'annexe A fait partie intégrante de la présente partie de l'ISO 8466. L'annexe B est donnée uniquement à titre d'information.

Page blanche

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 8466-2:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f64f51fd-8a97-4786-b47f-ef2386d7ebd0/iso-8466-2-1993>

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

## Partie 2:

### Stratégie d'étalonnage pour fonctions d'étalonnage non linéaires du second degré

#### 1 Domaine d'application

Il n'est pas toujours possible d'établir une relation exacte entre un ensemble de valeurs d'étalonnage et une droite, même en réduisant l'étendue de dosage. On utilise alors, au lieu d'une droite de régression, une fonction polynomiale de second degré (voir test de linéarité en 4.1.3 de l'ISO 8466-1:1980). Il est alors possible de calculer la fonction d'étalonnage, mais aussi l'intervalle de confiance associé.

La présente partie de l'ISO 8466 est essentiellement destinée à la mise au point de méthodes d'analyse et n'est pas forcément applicable à toutes les analyses de routine.

#### 2 Symboles

$x_i$	Concentration du $i$ -ème échantillon étalon
$i$	Indice 1, 2, ..., $N$ des niveaux de concentration
$N$	Nombre de niveaux de concentration utilisés (valeur recommandée par la présente partie de l'ISO 8466, $N = 10$ )
$x_1$	Concentration de l'échantillon étalon correspondant à la borne inférieure de l'étendue de dosage (1er échantillon étalon)
$x_{10}$	Concentration de l'échantillon étalon correspondant à la borne supérieure de l'étendue de dosage (10-ème échantillon étalon)
$y_{i,j}$	$j$ -ème valeur d'information obtenue pour la concentration $x_i$
$j$	Indice 1, 2, ..., $n_i$ des répétitions effectuées pour le niveau $i$
$n_i$	Nombre de répétitions effectuées pour chaque concentration $x_i$
$\bar{y}_i$	Moyenne des valeurs d'information $y_{i,j}$ obtenues pour l'ensemble des échantillons étalons de concentration $x_i$
$s_i^2$	Variance des valeurs d'information obtenues pour l'ensemble des échantillons étalons de concentration $x_i$
PW	Valeur à laquelle est appliquée le test $F$

$F(f_1, f_2, P)$	Valeur tabulée de la loi de $F$ pour les nombres de degrés de liberté $f_1$ et $f_2$ et un intervalle de confiance de $P$ (%)
$a, b, c$	Coefficients de la fonction d'étalonnage
$\bar{x}$	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
$\hat{y}_i$	Valeur d'information calculée à l'aide de la fonction d'étalonnage pour la concentration étalon $x_i$
$s_y$	Écart-type résiduel
$f$	Nombre de degrés de liberté intervenant dans le calcul de l'écart-type résiduel ( $f = N - 3$ )
$e$	Sensibilité = dérivée première de la fonction d'étalonnage
$E$	Sensibilité au centre de l'étendue de dosage
$S_{x_0}$	Écart-type de la méthode
$V_{x_0}$	Coefficient de variation de la méthode
$\hat{y}$	Valeur d'information obtenue pour un échantillon pour analyse
$\hat{x}$	Concentration de l'échantillon pour analyse calculée à partir de la valeur d'information $\hat{y}$
$\hat{N}$	Nombre de répétitions effectuées sur un même échantillon pour analyse
$VB(\hat{x})$	Intervalle de confiance pour la concentration $\hat{x}$
$t(f_1, P)$	Valeur tabulée de la loi de $t$ , pour $f_1 = N - 3$ degrés de liberté et un intervalle de confiance de $P$ (%) (variable $t$ de la loi de Student)
$x^*$	Concentration correspondant à un minimum ou un maximum de la fonction d'étalonnage

ITeH STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

ISO 8466-2:1993

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f64f51fd-8a97-4786-b47f-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f64f51fd-8a97-4786-b47f-e2386d7ebd0/iso-8466-2-1993)

[e2386d7ebd0/iso-8466-2-1993](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f64f51fd-8a97-4786-b47f-e2386d7ebd0/iso-8466-2-1993)

### 3 Réalisation de l'étalonnage

#### 3.1 Choix de l'étendue de dosage

L'expérience d'étalonnage commence par l'établissement d'une étendue de dosage préliminaire, en fonction des facteurs suivants.

a) L'objectif pratique de l'étalonnage.

L'étendue de dosage peut couvrir la gamme de concentrations requise pour l'analyse de l'eau, des eaux usées, ou des boues. La concentration la plus probable de l'échantillon doit normalement être voisine du centre de l'étendue de dosage.

b) Les valeurs obtenues au voisinage de la borne inférieure de l'étendue de dosage à distinguer des valeurs obtenues pour les blancs.

Il est donc souhaitable que la borne inférieure de l'étendue de dosage soit égale ou supérieure à la limite de détection de la méthode. Les opérations de dilution ou de concentration doivent être réalisables sans risque d'introduction d'un biais.

#### 3.2 Test d'homogénéité des variances

La variance des valeurs d'information doit être homogène et indépendante de la concentration.

Une fois établie l'étendue de dosage préliminaire, on détermine les valeurs d'information correspondant à au moins  $N = 5$  échantillons étalons (valeur recommandée:  $N = 10$ ). Les concentrations  $x_i$  de ces échantillons doivent être réparties de façon équidistante sur l'ensemble de l'étendue de dosage. Pour vérifier l'homogénéité des variances, on effectue  $n_i$  analyses ( $n_i$  répétitions) pour la concentration la plus élevée et la concentration la plus basse de l'étendue de dosage.

On obtient ainsi deux séries de  $n_i$  valeurs d'information  $y_{i,j}$ , à partir desquelles on calcule, d'après l'équation 1, les variances  $s_1^2$  et  $s_{10}^2$  correspondant aux concentrations  $x_1$  et  $x_{10}$ :

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

où  $f_i = n_i - 1$

autour de la moyenne

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

pour  $i = 1$  ou  $i = 10$ .

On applique aux variances un test simple (test  $F$ ) afin de mettre en évidence d'éventuelles différences aux bornes de l'étendue de dosage.

La valeur PW à laquelle est appliquée le test  $F$  est déterminée comme suit:

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

$$PW = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \text{ pour } s_1^2 > s_{10}^2 \quad \dots (4)$$

**Teht STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

On compare la valeur de PW aux valeurs indiquées dans la table de la loi  $F$  (voir annexe A).

Décision:

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f64f51fd-8a97-4786-b47f-ef2386d7ehd0/iso-8466-2:1993>

- a) Si  $PW \leq F(f_1, f_2, 99 \%)$ : la différence entre les variances n'est pas significative.
- b) Si  $PW > F(f_1, f_2, 99 \%)$ : la différence entre les variances est significative.

Dans le cas b), il convient de réduire l'étendue de dosage jusqu'à obtention d'une différence entre variances purement aléatoire.

### 3.3 Mesurage

Une fois déterminée l'étendue de dosage définitive, préparer  $N = 10$  solutions étalons de concentrations  $x_i$  réparties de façon équidistante sur l'ensemble de l'étendue de dosage. Mesurer les valeurs d'information correspondantes  $y_i$ .

## 4 Estimation des coefficients polynomiaux

Prendre comme variable indépendante la concentration des solutions étalons et comme variable dépendante la valeur d'information mesurée, et calculer les coefficients de la fonction d'étalonnage polynomiale au moyen de l'équation (5).

$$y = a + bx + cx^2 \quad \dots (5)$$

Le calcul des coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  met en œuvre les grandeurs intermédiaires suivantes:

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \quad \dots (6)$$

$$Q_{xy} = \sum (x_i y_i) - \left( \sum x_i \times \frac{\sum y_i}{N} \right) \quad \dots (7)$$

$$Q_x^3 = \sum x_i^3 - \left( \sum x_i \times \frac{\sum x_i^2}{N} \right) \quad \dots (8)$$

$$Q_x^4 = \sum x_i^4 - \frac{\left( \sum x_i^2 \right)^2}{N} \quad \dots (9)$$

$$Q_{x^2y} = \sum (x_i^2 \times y_i) - \left( \sum y_i \times \frac{\sum x_i^2}{N} \right) \quad \dots (10)$$

Centre de l'étendue de dosage:

$$x = \frac{\sum x_i}{N} \quad \dots (11)$$

Moyenne des valeurs d'information:

$$y = \frac{\sum y_i}{N} \quad \dots (12)$$

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

Estimation des coefficients de l'équation de la fonction d'étalonnage:

$$c = \frac{(Q_{xy} \times Q_x^3) - (Q_{x^2y} \times Q_{xx})}{(Q_x^3)^2 - (Q_{xx} \times Q_x^4)} \quad \dots (13)$$

$$b = \frac{Q_{xy} - cQ_x^3}{Q_{xx}} \quad \dots (14)$$

$$a = \frac{\left( \sum y_i - b \sum x_i - c \sum x_i^2 \right)}{N} \quad \dots (15)$$

Afin de contrôler la justesse de la fonction du second degré, les valeurs résiduelles  $(y_i - \hat{y}_i)$  seront reportées en fonction des valeurs des concentrations respectives.

En raison de l'existence inévitable d'erreurs aléatoires associées à l'application de la méthode, les coefficients ainsi calculés ne peuvent être que des estimations. La précision de l'estimation est quantifiée par la valeur de l'écart-type résiduel  $s_y$ . Cette valeur décrit quantitativement la dispersion des valeurs d'information  $y$  autour du tracé de la fonction polynomiale du second degré.

## 5 Caractères de performance

### 5.1 Écart-type résiduel

L'écart-type résiduel,  $s_y$ , est calculé au moyen de l'équation (16).

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 3}} \quad \dots (16)$$



où

$$\hat{y}_i = a + bx_i + cx_i^2 \quad \dots (17)$$

ou

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i y_i - c \sum x_i^2 y_i}{N - 3}} \quad \dots (18)$$

Nombre de degrés de liberté:

$$f = N - 3 \quad \dots (19)$$

## 5.2 Sensibilité de la méthode d'analyse

On détermine la sensibilité à partir de la variation de la valeur d'information résultant d'une variation de la concentration. Si la fonction d'étalonnage est linéaire, la sensibilité reste constante sur l'ensemble de l'étendue de dosage et est représentée par le coefficient de régression  $b^{[1]}$ . Si la fonction d'étalonnage n'est pas linéaire, la sensibilité,  $e$ , est égale à la dérivée première de la fonction, soit:

$$e = b + 2cx \quad \dots (20)$$

La sensibilité au centre  $\bar{x}$  de l'étendue de dosage est une caractéristique de la méthode, donnée par

$$E = b + 2c\bar{x} \quad \dots (21)$$

où  $E$  est la pente (tangente) de la courbe d'étalonnage au centre  $x$  de l'étendue de dosage.

iTech STANDARD PREVIEW

## 5.3 Écart-type de la méthode (standards.iteh.ai)

L'écart-type de la méthode  $s_{x_0}$  s'obtient à partir de l'écart-type résiduel  $s_y$  et de la sensibilité  $E$ . Il constitue un indice de performance non ambigu pour l'évaluation de la méthode d'analyse.

L'écart-type de la méthode est donné par l'équation (22).  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f64f51fd-8a97-4786-b47f-e2386d7ebd0/iso-8466-2-1993>

$$s_{x_0} = \frac{s_y}{E} \quad \dots (22)$$

L'écart-type de la méthode  $s_{x_0}$  (avec  $f = N - 3$  degrés de liberté) peut être utilisé pour comparer différentes méthodes d'analyse, à condition que le nombre  $N$  et l'étendue de dosage soient identiques et que les concentrations des solutions étalons soient réparties de façon équidistante sur l'ensemble de l'étendue de dosage.

## 5.4 Écart-type relatif de la méthode

L'écart-type relatif de la méthode,  $V_{x_0}$ , permet de comparer les performances de différentes méthodes d'analyse et est calculé, en pourcentage, au moyen de l'équation (23)

$$V_{x_0} = \frac{s_{x_0} \times 100}{\bar{x}} \quad \dots (23)$$

# 6 Analyse d'un échantillon

## 6.1 Généralités

Pour que les résultats obtenus présentent une exactitude et une fidélité satisfaisantes, les conditions suivantes sont nécessaires.

La courbe d'étalonnage ne doit présenter ni minimum ni maximum sur l'intervalle correspondant à l'étendue de dosage. Il est possible de mettre en évidence les maxima ou minima à l'aide de la sensibilité  $e$  (qui varie avec la concentration). Si la sensibilité (dérivée de la fonction d'étalonnage) prend la valeur zéro en un point  $x^*$  quelconque, on peut conclure que la fonction n'est pas définie de façon univoque et que l'utilisation du polynôme du second degré calculé n'est pas admissible.

## 6.2 Recherche des minima ou maxima

En reprenant l'équation (20)

$$e = b + 2cx$$

pour  $e^* = 0$ , on a

$$x^* = -\frac{b}{2c} \quad \dots (24)$$

Test:

Si  $x_1 < x^* < x_{10}$ , la fonction n'est pas univoque, puisqu'il existe un maximum ou un minimum sur l'intervalle correspondant à l'étendue de dosage, et ne peut donc pas être utilisée pour poursuivre l'évaluation de la méthode d'analyse.

Si  $x^* < x_1$  ou  $x^* > x_{10}$ , la fonction est univoque et peut donc être utilisée pour poursuivre l'évaluation de la méthode d'analyse.

## 6.3 Calcul de la concentration la plus probable

Il faut calculer la fonction réciproque de la fonction décrite par l'équation (5) pour obtenir la concentration recherchée  $\hat{x}$  à partir de la valeur mesurée (valeur d'information)  $\hat{y}$ .

Si la courbe d'étalonnage présente une pente positive, on applique l'équation (25):

$$\hat{x} = \frac{b}{2c} + \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)^2 - \frac{a - \hat{y}}{c}} \quad \dots (25)$$

Si la courbe d'étalonnage présente une pente négative, on applique l'équation (26):

$$\hat{x} = \frac{b}{2c} - \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)^2 - \frac{a - \hat{y}}{c}} \quad \dots (26)$$

## 6.4 Intervalle de prédiction du résultat d'analyse (voir figure 1)

Il faut tenir compte du fait que l'erreur d'analyse se compose non seulement de l'erreur associée à la détermination de la valeur d'information, mais aussi de l'erreur  $s_y$  liée à la fonction d'étalonnage<sup>[2]</sup>.

La loi de la propagation des erreurs doit donc être appliquée à l'estimation de l'intervalle de prédiction du résultat d'analyse. La largeur de l'intervalle de prédiction dépend des paramètres suivants:

- l'écart-type résiduel  $s_y$ ;
- le nombre  $N$  d'étalons utilisés pour établir la courbe;
- le nombre  $\hat{N}$  de répétitions effectuées pour l'échantillon à analyser;
- la sensibilité  $e$  de la méthode d'analyse à la concentration  $\hat{x}$ ;
- l'écart  $\hat{x} - \bar{x}$  entre le résultat d'analyse et la concentration moyenne des étalons.

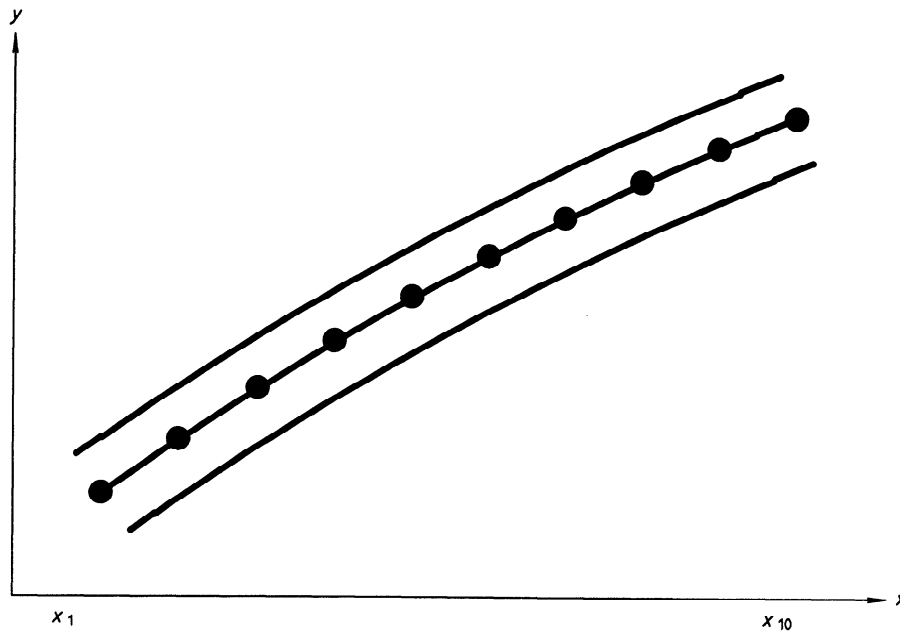


Figure 1 — Fonction d'étalonnage du second degré et intervalle de prédiction

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

La valeur approchée de l'intervalle de prédiction  $VB(\hat{x})$  est donnée par

$$VB(\hat{x}) = \frac{s_y \cdot t_{f1,p}}{(b + 2c\hat{x})} \cdot \left\{ \frac{1}{N} + \frac{1}{\hat{N}} + \frac{\left( (\hat{x} - \bar{x})Q_x + \left( \hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N} \right) Q_{xx} - 2(\hat{x} - \bar{x}) \left( \hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N} \right) Q_x \right)^2}{Q_x^4 Q_{xx} - (Q_x^3)^2} \right\}^{1/2} \quad \dots (27)$$

Le résultat d'analyse est égal à

$$\hat{x}_{1,2} = \hat{x} \pm VB(\hat{x}) \quad \dots (28)$$

NOTE 1 Pour éviter d'introduire une erreur d'arrondissement, il est recommandé d'effectuer le calcul avec un aussi grand nombre de chiffres significatifs que possible.