NORME INTERNATIONALE

ISO 8466-2

Première édition
1993-05-15

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

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

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

Numéro de référence
ISO 8466-2:1993(F)

Sommaire

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

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_{xo}	Écart-type de la méthode
V_{xo}	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

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}:

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

où $f_i = n_i - 1$

autour de la moyenne

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

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:

$$\mathrm{PW} = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} \text{ pour } s_{10}^2 > s_1^2 \qquad \ldots (3)$$

$$\mathrm{PW} = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \text{ pour } s_1^2 > s_{10}^2 \qquad \ldots (4)$$

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

Décision:

a) Si $\mathrm{PW} \leqslant F(f_1, f_2, 99\ \%)$: la différence entre les variances n'est pas significative.

b) Si $\mathrm{PW} > F(f_1, f_2, 99\ \%)$: 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).

$$y = a + bx + cx^2 \qquad \ldots (5)$$

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

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{\left(\sum x_i\right)^2}{N} \qquad \ldots (6)$$

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

$$Q_{x^3} = \sum x_i^3 - \left(\sum x_i \times \frac{\sum x_i^2}{N} \right) \qquad \ldots (8)$$

$$Q_{x^4} = \sum x_i^4 - \frac{\left(\sum x_i^2 \right)^2}{N} \qquad \ldots (9)$$

$$Q_{x^2 y} = \sum (x_i^2 \times y_i) - \left(\sum y_i \times \frac{\sum x_1^2}{N} \right) \qquad \ldots (10)$$

Centre de l'étendue de dosage:

$$x = \frac{\sum x_i}{N} \qquad \ldots (11)$$

Moyenne des valeurs d'information:

$$y = \frac{\sum y_i}{N} \qquad \ldots (12)$$

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

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

$$b = \frac{Q_{xy} - cQ_{x^3}}{Q_{xx}} \qquad \ldots (14)$$

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

Afin de contrôler la justesse de la fonction du second degré, les valeurs résiduelles $(y_i - \hat{y}_i)$ seront réportées 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 polymoniale 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).

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

où

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

ou

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

Nombre de degrés de liberté:

$$f = N - 3 \qquad \ldots (19)$$

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:

$$e = b + 2cx \qquad \ldots (20)$$

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

$$E = b + 2c\bar{x} \qquad \ldots (21)$$

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

5.3 Écart-type de la méthode

L'écart-type de la méthode s_{xo} 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).

$$s_{xo} = \frac{s_y}{E} \qquad \ldots (22)$$

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

$$V_{xo} = \frac{s_{xo} \times 100}{\bar{x}} \qquad \ldots (23)$$

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

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

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):

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

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

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

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[2].

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:

a) l'écart-type résiduel s_y;

b) le nombre N d'étalons utilisés pour établir la courbe;

c) le nombre $\hat{N}$ de répétitions effectuées pour l'échantillon à analyser;

d) la sensibilité e de la méthode d'analyse à la concentration $\hat{x}$;

e) l'écart $\hat{x} - \bar{x}$ entre le résultat d'analyse et la concentration moyenne des étalons.

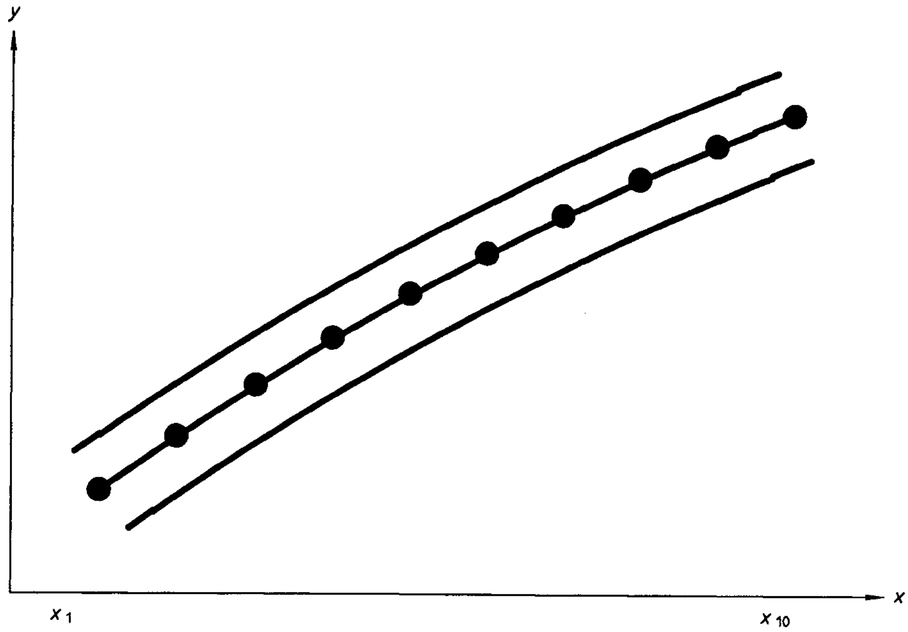

Figure 1 — Fonction d'étalonnage du second degré et intervalle de prédiction

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

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

Le résultat d'analyse est égal à

$$\hat{x}_{1,2} = \hat{x} \pm \text{VB}(\hat{x}) \qquad \ldots (28)$$

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