

---

---

**Caoutchouc et produits en caoutchouc —  
Détermination de la justesse et du biais des  
méthodes d'essai chimiques**

**iTeh STANDARD PREVIEW**

*(standards.iteh.ai)*  
*Rubber and rubber products — Determination of accuracy and bias of  
chemical test methods*

ISO/TR 9474:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/99d39e07-0805-49b9-b438-db5e599c1d7c/iso-tr-9474-1993>



**Sommaire**

1	Domaine d'application .....	1
2	Références .....	1
3	Définitions .....	2
4	Mesurage du biais .....	3
5	Méthodes de mesurage du biais .....	5
5.1	Généralités.....	5
5.2	Méthode n'utilisant qu'un seul échantillon de référence.....	5
5.3	Méthode utilisant plusieurs échantillons de référence.....	6
6	Expression des résultats.....	9
6.1	Évaluation de la méthode d'essai.....	9
6.2	Évaluation de la performance de laboratoire.....	9
6.3	Notation du biais.....	9
<b>Annexes</b>		
	<a href="https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/99d39e07-0805-49b9-b438-db5e599c1d7c/iso-tr-9474-1993">ISO/TR 9474:1993</a>	
A	Différents types de biais.....	10
B	Exemple de calcul de biais.....	13
C	Formules pour le calcul des paramètres relatifs à la régression linéaire.....	15

© 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.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales, mais, exceptionnellement, un comité technique peut proposer la publication d'un rapport technique de l'un des types suivants:

- type 1, lorsque, en dépit de maints efforts, l'accord requis ne peut être réalisé en faveur de la publication d'une Norme internationale;
- type 2, lorsque le sujet en question est encore en cours de développement technique ou lorsque, pour toute autre raison, la possibilité d'un accord pour la publication d'une Norme internationale peut être envisagée pour l'avenir mais pas dans l'immédiat;
- type 3, lorsqu'un comité technique a réuni des données de nature différente de celles qui sont normalement publiées comme Normes internationales (ceci pouvant comprendre des informations sur l'état de la technique, par exemple).

Les rapports techniques des types 1 et 2 font l'objet d'un nouvel examen trois ans au plus tard après leur publication afin de décider éventuellement de leur transformation en Normes internationales. Les rapports techniques du type 3 ne doivent pas nécessairement être révisés avant que les données fournies ne soient plus jugées valables ou utiles.

L'ISO/TR 9474, rapport technique du type 3, a été élaboré par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*.

Les raisons qui ont conduit à la décision de publier le présent document sous la forme d'un rapport technique de type 3 sont explicitées dans l'introduction.

## Introduction

L'évaluation des méthodes d'essai et le contrôle permanent de la qualité des équipements ainsi que des modes opératoires est effectué en évaluant la fidélité des méthodes d'essai. Il est essentiel d'avoir procédé à une évaluation soignée de la justesse et de la fidélité des méthodes d'essai chimiques. Pour ce qui concerne les méthodes d'essais physiques et technologiques, il arrive fréquemment que seule la fidélité des mesurages puisse être évaluée.

L'ISO/TR 9272 spécifie les évaluations de la fidélité importantes tant pour les méthodes d'essai physiques que pour les méthodes d'essai chimiques. Ce document indique la justesse et le biais, tous deux d'importance vitale pour les analyses chimiques, ainsi que les autres essais pour lesquels une valeur vraie ou de référence peut être établie au sein de l'ISO/TC 45.

ISO/TR 9474:1993

Le présent document a été publié en tant que rapport technique afin que tous ceux ayant besoin de le consulter pour information concernant la détermination de la justesse et du biais des méthodes d'essai chimiques de l'ISO/TC 45 puisse se le procurer facilement.

# Caoutchouc et produits en caoutchouc — Détermination de la justesse et du biais des méthodes d'essai chimiques

## 1 Domaine d'application

Le présent Rapport technique expose les directives permettant d'évaluer la justesse et le biais des résultats des méthodes d'essai chimiques de l'ISO/TC 45. Ces directives sont complémentaires à celles de l'ISO 5725 et de l'ISO/TR 9272 et donnent le format pour l'expression de la justesse et du biais.

Le présent Rapport technique est consacré à l'évaluation de la justesse de la méthode d'essai. Elle ne couvre que les normes de méthode d'essai ayant

- des résultats exprimés en termes de variable continue quantitative;
- des résultats quantifiables en termes absolus.

L'expression de la justesse et du biais déterminée par les résultats interlaboratoires permet d'évaluer les points suivants:

- a) l'adéquation de la méthode soumise à des essais interlaboratoires, où le terme adéquation fait référence à l'adéquation de la méthode, au biais fixe pour les valeurs basses ( $B_F$ ) et au biais relatif ( $B_R$ );
- b) le biais de l'opérateur;
- c) le biais de l'échantillon.

## 2 Références

- ISO 5725 : 1986, *Fidélité des méthodes d'essais - Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée par essais interlaboratoires.*
- ISO /TR 9272 : 1986, *Caoutchouc et produits en caoutchouc - Détermination de la fidélité de méthodes d'essais normalisées.*
- Recueil de normes ISO 3 : 1989, *Méthodes statistiques.* (Ce recueil contient les normes internationales suivantes : ISO 2602, ISO 2854, ISO 2859-1, ISO 2859-2, ISO 3207, ISO 3301, ISO 3494, ISO 3534, ISO 3534-3, ISO 3951, ISO 5725.)

### 3 Définitions

Pour les besoins du présent Rapport technique, les définitions suivantes s'appliquent.

NOTE 1 Les définitions portant sur la répétabilité et la reproductibilité sont données dans l'ISO 5725, avec précision dans l'ISO/TR 9272. La fidélité est définie dans l'ISO 3534. Il s'agit d'un concept d'essai ou de mesurage exprimant la possibilité de produire des résultats d'essai concordants. En général, on mesure cette concordance en raison inverse de l'écart-type, une haute précision correspondant à un faible écart-type. Un haut degré de précision peut être compatible avec un biais important ou une justesse faible.

**3.1 valeur vraie** (ISO 3534 : 1977, 2.82): Valeur de référence ou valeur idéale communément acceptée d'une caractéristique. Elle peut être mesurée expérimentalement à condition que toutes les sources d'erreur de mesurage soient éliminées.

NOTE 2 En pratique, un échantillon étalon de référence est souvent utilisé. Le caoutchouc ayant une teneur nulle ou précisément connue en un élément ou composant particulier, est souvent disponible ou peut être préparé.

**3.2 justesse (A)**: Concept décrivant le degré de correspondance entre une valeur moyenne mesurée et la valeur vraie ou une référence admise ou encore une valeur standard correspondant au matériau ou au phénomène sur lequel porte l'essai.

NOTE 3 La valeur de référence ou standard peut être fournie par la théorie, par référence à un étalon accepté, ou à une autre méthode d'essai, ou encore à la préparation d'un échantillon connu.

**3.3 biais (B)**: Différence entre le résultat d'essai moyen mesuré et la valeur vraie ou valeur de référence admise. Le biais peut être "fixe" ou "relatif", et ces deux notions ne sont pas exclusives l'une de l'autre.

NOTE 4 Une grande justesse implique un biais extrêmement faible ou négligeable. Quand il existe un biais, des essais plus nombreux n'augmentent pas la justesse mais renforcent seulement la fidélité. Une représentation graphique des différents types de biais est donnée dans l'annexe A. Si la notion de justesse (A) évoque 100% d'exactitude, donc la perfection et donc aucune erreur d'essai, alors

$$A = (1 - [V_T - T_R] / V_T) 100$$

où

$V_T$  est la valeur vraie;

$T_R$  est le résultat d'essai;

$[V_T - T_R]$  est une valeur absolue, indépendamment de son signe.

Plus le résultat est proche de 100, plus la justesse est grande. Le biais peut s'expliquer par un certain nombre de facteurs, mais dans l'analyse chimique il est souvent dû à la présence dans l'échantillon d'autres substances chimiques créant une interférence. Une telle substance chimique peut elle même réagir à l'essai, donnant ainsi naissance à un biais fixe, ou peut réduire ou améliorer la réaction de la substance recherchée, et donc donner naissance à un biais variable. Le degré du biais dépend généralement de la quantité de substance créant une interférence.

**3.3.1 biais fixe ( $B_F$ ):** Biais dont la valeur est indépendante du niveau ou de la valeur moyenne de la caractéristique mesurée.

**3.3.2 biais relatif ( $B_R$ ):** Biais dont la valeur dépend du niveau ou de la valeur moyenne de la caractéristique mesurée.

**3.3.2 biais composite ( $B_C$ ):** Biais dont la valeur dépend du résultat de l'essai et qui est cité comme étant "le biais composite  $B_C$  à un niveau spécifié de résultat d'essai".

## 4 Mesurage du biais

**4.1** En l'absence de biais, il existe une correspondance bijective entre la valeur moyenne mesurée  $\bar{Y}$  et la valeur vraie  $V_T$  d'un paramètre, par exemple:

$$\bar{Y} = V_T \pm \varepsilon \quad \dots \quad (1)$$

où

$\varepsilon$  est la variable aléatoire, dont la moyenne à *long terme* est égale à zéro.

En présence d'un biais fixe, l'équation de la valeur mesurée devient

$$\bar{Y}' = V_T + B_F \quad \dots \quad (2)$$

En présence d'un biais relatif, l'équation de la valeur mesurée devient

$$\bar{Y}'' = a V_T \quad \dots \quad (3)$$

où

$a$  est la pente de la courbe de l'équation générale  $y = ax$  et  $(a - 1)$  est le biais.

En présence simultanée d'un biais relatif et d'un biais fixe, l'équation devient

$$\overline{Y'''} = a V_T + B_F \quad \dots \quad (4)$$

L'erreur de mesurage ou "biais composite" est donnée par l'équation suivante:

$$\overline{Y'''} - V_T = (a - 1) V_T + B_F = B_C \quad \dots \quad (5)$$

NOTE 5 Le présent Rapport technique ne prend en considération que les cas où la relation entre la valeur vraie et la valeur mesurée est linéaire.

**4.2** Il est nécessaire, pour mesurer le biais, de connaître les "valeurs mesurées" et une ou plusieurs "valeurs vraies". Les échantillons ayant des "valeurs vraies" établies avec précision peuvent être disponibles dans le commerce ou être préparés. Bien qu'une "valeur vraie" ne puisse jamais être connue avec une certitude absolue, sa valeur peut souvent être établie avec une tolérance d'incertitude (ou écart moyen) bien inférieure (facteur de 10) à la pression de la technique de mesurage évaluée. Ceci est particulièrement vrai des analyses chimiques, mais rarement des caractéristiques physiques "technologiques". [ISO/TR 9474:1993](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/99d39e07-0805-49b9-b438-db5e599c1d7c/iso-tr-9474-1993)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/99d39e07-0805-49b9-b438-db5e599c1d7c/iso-tr-9474-1993>

**4.3** Les méthodes d'estimation du biais communément utilisées sont les suivantes:

- a) référence étalon simple;
- b) référence étalon multiple.

Elles sont décrites dans l'article 5.

## 5 Méthodes de mesurage du biais

### 5.1 Généralités

Les méthodes décrites dans cet article sont basées sur l'hypothèse que la distribution des erreurs est normale. Il convient de vérifier cette hypothèse par les méthodes statistiques appropriées.

NOTE 6 Dans de nombreuses méthodes de mesurage, la distribution des erreurs n'est pas normale. C'est pourquoi les méthodes proposées dans le présent article ne donnent qu'une approximation du vrai biais du système. Il convient d'utiliser comme échantillon de référence un échantillon dont on connaisse déjà la teneur en la substance chimique recherchée et qui soit en tout point identique à l'échantillon à essayer.

### 5.2 Méthode n'utilisant qu'un seul échantillon de référence

5.2.1 Dans les cas où il n'existe qu'un seul échantillon de référence disponible, il n'est pas possible de décomposer le biais observé en un élément "fixe" et un élément "relatif". Seul le biais composite ( $B_C$ ) peut être estimé.

5.2.2 Le biais composite est donné par l'expression suivante:

$$B_C = \bar{Y} - V_T \quad (6)$$

ISO/TR 9474:1993  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/99d39e07-0807-69b9-b438-db5e599c1d7c/iso-tr-9474-1993>

où

$\bar{Y}$  est la moyenne de  $n$  déterminations;

$V_T$  est la valeur vraie.

5.2.3 Le traitement statistique du biais composite s'appuie sur le fait que le biais est une variable aléatoire suivant la loi en  $t$  de Student. Une valeur  $t$ ,  $t(\text{calc})$ , étant évaluée à partir de l'équation suivante:

$$t(\text{calc}) = (\bar{Y} - V_T) / [S/(n)^{1/2}] \quad \dots \quad (7)$$

où

$t(\text{calc})$  a  $(n - 1)$  degrés de liberté;

$\bar{Y}$  est la moyenne arithmétique de  $n$  mesurages distincts;

$S$  est l'écart-type de ces  $n$  mesurages.

L'équation généralement utilisée pour le calcul de l'écart-type  $S$  lorsque la somme va de  $i=1$  à  $i=n$  est l'équation (8):

$$S = \{1/(n - 1) \sum (Y_i - \bar{Y})^2\}^{1/2} \quad \dots \quad (8)$$

**5.2.4** L'étape suivante consiste à statuer sur la signification de  $t(\text{calc})$ , par exemple, l'ampleur du biais ou de la différence  $(\bar{Y} - V_T)$  comparée à la variation des mesurages effectués pour le calcul de  $Y$  est-elle très différente de zéro ? A cette fin, la valeur de  $t(\text{calc})$  doit être comparée à une valeur critique  $t$ , ( $t(\text{crit})$ ), à un niveau de probabilité ou de signification choisi. Pour la probabilité, la valeur habituellement choisie est 0,05 ce qui correspond à un niveau de confiance de 95 %, par exemple lorsqu'une valeur  $t(\text{cal})$  est déclarée comme étant significativement supérieure à zéro, la probabilité que cette déclaration soit exacte est de 95 %, ou inversement, la probabilité que cette déclaration soit erronée est de 5 % (0,05).

Les autres niveaux de probabilité (ou de signification) tels que 0,02 ou 0,01, correspondant respectivement à des niveaux de confiance de 98 et 99 %, peuvent également être utilisés si l'on souhaite un niveau de confiance plus élevé. La valeur critique de  $t$  peut s'obtenir, aux degrés de liberté requis, à partir de tables statistiques publiées (par exemple: *Physical Testing of Rubber*, R.P Brown, éditions Elsevier Applied Science, ou tout autre source).

**5.2.5** On peut déclarer un biais différent de zéro si l'équation (9) est vraie ou  $|t(\text{calc})|$  est la valeur absolue

$$|t(\text{calc})| > t(\text{crit}) \quad \dots \quad (9)$$

**5.2.6** L'intervalle de confiance, CI, du biais composite  $(\bar{Y} - V_T)$  est donnée par l'équation suivante:

$$CI = \pm [ t(\text{calc})S/(n)^{1/2} ] \quad \dots \quad (10)$$

**5.2.7** Une estimation de la taille de l'échantillon (nombre de mesurages,  $n$ ) permettant d'obtenir le biais composite dans une certaine tolérance ou fourchette de valeurs égales à  $\pm\delta$ , avec un niveau de signification choisi déterminé en 5.2.4, peut être trouvée à partir de

$$n = [ t(\text{crit})S/\delta ]^2 \quad \dots \quad (11)$$

### 5.3 Méthode utilisant plusieurs échantillons de référence

**5.3.1** Avec des échantillons de référence multiples, on utilise des techniques de régression linéaire. L'annexe B en donne un exemple.

**5.3.2** Une série d'échantillons de référence est choisie ou préparée. Pour chacun d'entre eux la teneur de l'élément à doser dans le matériau à analyser a une valeur connue ou vraie ( $X_i$ ). Il convient que les valeurs de ( $X_i$ ) couvrent toute la fourchette des valeurs normalement rencontrées avec la méthode d'essai. Sur chacun de ces échantillons de référence, on effectue un ou plusieurs (mesurages) dosages des éléments recherchés. Ces valeurs moyennes dosées sont désignées par  $Y_i$ :

$$Y_i = aX_i + b \quad \dots \quad (12)$$

(L'indice  $i$  de  $X$  a été omis pour des raisons de simplicité.)

**5.3.3** Tracer les valeurs de  $X_i$  et  $Y_i$  sur les axes  $X$  et  $Y$ . Les valeurs de la pente de la régression linéaire,  $a$ , et de l'ordonnée à l'origine,  $b$ , sont déterminées à l'aide de la méthode des moindres carrés, sur, par exemple, calculateur électronique ou à la main, suivant la méthode donnée dans l'annexe C.

**5.3.4** Une valeur sans biais du biais fixe,  $B_F$ , est égale à  $b$ , et le biais relatif,  $B_R$ , est égal à  $(a-1)$ . Le biais composite,  $B_C$ , de toute valeur particulière (pas nécessairement mesurée) de  $X$  est donné par

$$B_C = (a-1)X + b \quad \dots \quad (13)$$

ISO/TR 9474:1993

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/99d39e07-0805-49b9-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/99d39e07-0805-49b9-b438-db5e599c1d7c/iso-tr-9474-1993)

[b438-db5e599c1d7c/iso-tr-9474-1993](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/99d39e07-0805-49b9-b438-db5e599c1d7c/iso-tr-9474-1993)

**5.3.5** L'erreur-type de la pente,  $S(a)$ , se détermine à l'aide de l'équation

$$S(a) = S_R / (S_{XX})^{1/2} \quad \dots \quad (14)$$

où l'écart-type destination (variation des points autour de la ligne de régression),  $S_R$ , est donné par

$$S_R = \{ [S_{XY} - (S_{XY}^2 / S_{XX})] / (n-2) \}^{1/2} \quad \dots \quad (15)$$

et

$$S_{YY} = \sum (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (\text{somme de } i=1 \text{ à } i=n) \quad \dots \quad (16)$$

Les termes  $S_{XX}$  et  $S_{XY}^2$  sont définis dans l'annexe C.

L'erreur-type de l'ordonnée à l'origine  $b$ ,  $S(b)$ , se détermine à l'aide de l'équation suivante:

$$S(b) = S_R [(1/n) + (\bar{X}^2 / S_{XX})]^{1/2} \quad \dots \quad (17)$$