



GUIDE 33

**Utilisation des
matériaux de référence certifiés**

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

ISO Guide 33:1989

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c7f94cee-c1b6-4489-a64e-6de8c5617088/iso-guide-33-1989>



Sommaire	Page
Avant-propos	ii
Introduction	iii
Section 1: Généralités	1
1.1 Domaine d'application	1
1.2 Définitions	1
1.3 Considérations statistiques	2
Section 2: Évaluation d'un processus de mesure	3
2.1 Les cas à considérer	3
2.2 Exigences des limites	3
2.3 Choix du MRC	3
2.4 Exécution de l'expérience	3
2.5 Remarques générales	8
Section 3: Définition et réalisation d'échelles conventionnelles	10
3.1 Principes généraux	10
3.2 L'Échelle internationale pratique de température	10
3.3 L'échelle de pH	11
3.4 L'échelle d'indice d'octane	11
3.5 Résidu sec soluble par la méthode de l'indice de réfraction	11
3.6 L'unité de turbidité	11
3.7 Les échelles de dureté	11
3.8 Pouvoir agglutinant des houilles par la méthode Roga	11
Annexe A: Bibliographie	12

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 guides ISO sont destinés essentiellement à l'usage interne des comités ISO ou, dans certains cas, ils peuvent servir de guides aux comités membres s'occupant de questions qui ne feraient pas normalement l'objet d'une Norme internationale.

Le Guide ISO 33 a été établi par le Comité de l'ISO pour les matériaux de référence (REMCO) en collaboration avec le comité technique ISO/TC 69, *Application des méthodes statistiques* et a été soumis directement au Conseil de l'ISO pour approbation.

© ISO 1989

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

Introduction : Des bon et mauvais usages des MRC

Aujourd'hui, le monde actuel des technologies modernes a besoin d'une multitude de matériaux de référence certifiés (MRC) dans des domaines très variés et cette demande est sans doute appelée à s'intensifier à l'avenir. Mais la préparation d'un MRC est une opération de longue haleine, minutieuse et coûteuse. Aussi n'a-t-il pas toujours été possible, et il ne le sera jamais, de satisfaire à toutes les demandes de MRC de quelque type ou quantité que ce soit. C'est pourquoi les MRC doivent être utilisés de façon appropriée, c'est à dire efficace, rentable et économique.

Les matériaux de référence certifiés doivent être employés de manière cohérente pour assurer des mesurages fiables. Mais à cet égard, il convient de tenir compte de l'importance de l'offre, du coût relatif, de la disponibilité (accessibilité) du matériau de référence en question et de la technique de mesurage choisie, qu'elle soit destructive ou non. L'utilisateur doit également savoir que le mauvais usage d'un MR peut ne pas donner l'information souhaitée.

Le mauvais usage et l'usage incorrect des MRC n'ont pas le même sens. L'utilisateur d'un MRC est censé connaître toutes les informations relatives à l'emploi du MRC tel qu'il est précisé par le fabricant. Il doit observer plusieurs facteurs, notamment : délai de validité, prescriptions de stockage, mode d'emploi du MRC et indications de validité des propriétés certifiées. Un MRC ne doit pas servir à d'autres fins que celles pour lesquelles il a été conçu. Néanmoins, s'il se trouve dans l'obligation d'appliquer un MRC de façon incorrecte parce qu'il n'existe pas de matériau de référence approprié, l'utilisateur doit être pleinement conscient des inconvénients potentiels et en tenir compte lors de l'évaluation du résultat des mesurages.

Il existe de nombreux processus de mesure où, généralement, l'on utilise des MRC qui peuvent en fait être remplacés par d'innombrables étalons de travail tels que matériaux homogènes, matériaux déjà analysés, composants purs, solutions d'éléments purs, etc., par exemple lorsque l'on recherche seulement une estimation « grossière » de la justesse ou de la fidélité d'une méthode, lorsque l'on utilise à des fins de vérification courante des échantillons aveugles inconnus dans des programmes de maîtrise de la qualité ou lorsque seule la variation de la justesse ou de la fidélité d'une méthode est évaluée à l'aide de certains paramètres tels que le temps, l'opérateur, l'instrument, etc. Il s'agit, dans le premier exemple, d'une utilisation d'un MRC où la valeur certifiée bien définie et l'incertitude de ce dernier sont sous-exploitées. Les autres exemples illustrent les cas où l'on compare des évaluations uniques de justesse et de fidélité. Pour ce type de comparaison, il est

inutile de s'appuyer sur une valeur certifiée bien définie et l'incertitude d'un MRC. En fait, les MRC permettent à l'utilisateur d'évaluer la justesse et la fidélité de sa méthode de mesurage et d'établir la traçabilité métrologique des résultats obtenus.

Qualifier de mauvais l'usage des MRC dans ces procédures dépend largement de la disponibilité et du coût relatif des MRC en question. Si ces derniers sont rares ou très coûteux, leur emploi pourrait être en effet considéré comme mauvais. Par contre, s'ils existent en grande quantité ou si des MRC analogues sont disponibles chez plusieurs fabricants, il est fortement recommandé de les utiliser en lieu et place des étalons de travail, parce que la confiance dans les résultats des mesurages s'en trouve renforcée.

Les utilisateurs ne doivent pas ignorer que la préparation des étalons de travail susceptibles de remplacer des MRC appelle des frais connexes résultant notamment du coût des matériaux, de l'exploitation des installations et de la main-d'œuvre, où le coût des matériaux est généralement le moindre. Pour des MRC tels que les composés complexes certifiés quant à leur composition chimique, la préparation d'étalons de travail de composition analogue à celle d'échantillons réels peut s'avérer plus coûteuse que celle de MRC existants et, dans ces cas, l'utilisation de MRC est recommandée.

Il convient que l'utilisateur soit attentif au mauvais usage possible de MRC comme échantillons « aveugles » inconnus pour vérification dans des programmes de gestion de la qualité. Si dans un secteur de connaissances techniques, il n'existe que très peu de MRC, ces derniers sont aisément reconnus et peuvent par conséquent ne pas convenir au but envisagé. De plus, il ne faut jamais utiliser les mêmes MRC à la fois pour l'étalonnage et comme échantillons aveugles inconnus pour vérification dans un processus de mesure.

Le mauvais usage de MRC peut également intervenir lorsque l'utilisateur ne tient pas entièrement compte de l'incertitude de la propriété certifiée. En effet, l'incertitude globale d'une propriété certifiée d'un MRC peut découler de l'hétérogénéité du matériau, de l'incertitude intralaboratoire et, le cas échéant, de l'incertitude interlaboratoire. Le niveau d'homogénéité défini pour un MRC par le fabricant dépend du modèle statistique appliqué pour l'évaluer et de la répétabilité de la méthode de mesurage. Pour certains MRC, le niveau d'homogénéité est valable pour une prise d'essai définie par la masse, les dimensions physiques, le temps du mesurage, etc. L'utilisateur doit

savoir que l'emploi d'une prise d'essai qui ne satisfait pas à la spécification donnée ou qui l'excède, pourrait sensiblement accroître la part d'hétérogénéité du MRC dans l'incertitude de la propriété certifiée au point d'invalider les paramètres statistiques de la certification.

La variation de la répétabilité de différentes méthodes a une autre incidence pour l'utilisateur. Étant donné que le degré d'hétérogénéité d'un MRC est fonction de la répétabilité de la méthode de mesurage, il se peut qu'en appliquant une méthode d'une meilleure répétabilité, l'utilisateur détecte une hétérogénéité dans le MRC en question. En l'occurrence, l'hétérogénéité observée est déjà prise en compte dans les paramètres statistiques pour la propriété certifiée et les tests statistiques présentés dans ce Guide demeurent donc valables. En revanche, il convient de s'interroger à nouveau sur la base scientifique de l'utilisation du MRC donné pour obtenir une évaluation vraie de la méthode choisie par l'utilisateur.

Il est généralement bien connu que les méthodes de mesurage d'une propriété n'ont pas la même répétabilité. Il est donc fort possible que l'utilisateur veuille évaluer une méthode ayant une répétabilité plus grande que celle utilisée pour la certification du MRC. En l'occurrence, les tests statistiques présentés dans ce Guide demeurent valables mais il faut s'interroger sur la base scientifique de l'utilisation du MRC en question pour obtenir une évaluation vraie de la fidélité (et éventuellement de la justesse) que l'on espère normalement obtenir de la méthode choisie par l'utilisateur. Il est recommandé à l'utilisateur d'employer un MRC d'une incertitude moindre, s'il existe.

En ce qui concerne les MR certifiés par une méthode « définitive », l'utilisateur ne doit pas supposer que sa méthode peut atteindre la fidélité et la justesse établies pour le MRC. Il n'est donc pas recommandé d'utiliser les méthodes statistiques présentées dans ce Guide pour évaluer la justesse et la fidélité d'une méthode en les appliquant à un MRC avec les paramètres de certification d'une propriété établis par le fabricant. En conséquence, l'utilisateur doit déterminer ou procéder expérimentalement à des estimations en s'appuyant sur les informations disponibles concernant les paramètres les mieux appropriés. De même, lorsqu'un utilisateur applique une méthode à un MR qui

a été certifié par une seule autre méthode, il ne doit pas supposer que les paramètres de certification pour la propriété certifiée sont applicables à sa méthode, sauf dans les cas où la justesse et la fidélité obtenues par les deux méthodes sont reconnues comparables.

Un important aspect à envisager lors du choix d'un MRC, en vue d'évaluer la justesse et la fidélité d'une méthode ou d'établir des instruments pour une méthode, c'est le niveau d'incertitude requis par l'usage final de la méthode. Bien entendu, l'utilisateur ne doit pas appliquer un MRC ayant une incertitude plus élevée que ne l'autorise l'usage final. Le présent Guide établit que l'incertitude de la mesure répétée d'un MRC est le double de l'écart-type interlaboratoire du programme de certification lorsque ce paramètre est connu, ou quatre fois la répétabilité de la méthode appliquée au MRC. Ces valeurs représentent le niveau le plus bas de l'incertitude que l'on peut obtenir avec ce MRC et peuvent être utilisées comme indications pour déterminer si le MRC satisfait à l'exigence d'incertitude de l'usage final.

Pour choisir des MRC, il faut prendre en compte non seulement le niveau de l'incertitude requise pour l'objectif prévu, mais également leur disponibilité, leur coût et leur adéquation chimique et physique. Par exemple, l'inexistence ou le coût élevé d'un MRC pourrait conduire l'utilisateur à appliquer un autre MRC d'une incertitude plus grande que celle souhaitée. En outre, en analyse chimique, un MRC d'une incertitude plus grande, mais néanmoins acceptable, que celle établie pour la propriété certifiée peut être préféré à un autre parce qu'il correspond mieux à la composition des échantillons réels. Il pourrait en résulter alors au niveau du processus de mesure une minimisation de la « matrice » ou des effets chimiques qui peuvent provoquer des erreurs beaucoup plus importantes que la différence existant entre les incertitudes des MRC.

En conclusion, les MRC sont censés remplir plusieurs fonctions. Par conséquent, un MRC utilisé correctement par un laboratoire dans un but précis risque d'être mal employé à des fins différentes par un autre laboratoire. Il est donc recommandé à l'utilisateur d'étudier cas par cas l'adéquation d'un MRC en fonction de l'objectif recherché.

Utilisation des matériaux de référence certifiés

Section 1 : Généralités

1.1 Domaine d'application

La section 1 du présent Guide présente les définitions (avec indication de leur origine) des termes utilisés, et expose les considérations statistiques sur lesquelles se fonde le Guide.

La section 2 présente des recommandations pour l'élaboration des critères pour l'évaluation de la fidélité et la justesse d'un processus de mesure à l'aide de MRC. Elle ne traite que des MRC reconnus homogènes selon la description de l'ISO Guide 35^[1]. L'emploi des MRC est essentiel pour l'évaluation du biais, mais facultatif pour l'évaluation de la fidélité.

La section 3 examine l'emploi de MRC pour la définition et la réalisation d'échelles de mesure conventionnelles.

1.2 Définitions

1.2.1 processus de mesure : Totalité des informations, équipements et opérations relatifs à un mesurage donné.

NOTE — Ce concept recouvre tous les aspects relatifs à l'exécution et à la qualité du mesurage; il comprend par exemple le principe, la méthode, le mode opératoire, les valeurs des grandeurs d'influence et les étalons.

[VIM : 1984^[2]]

1.2.2 grandeur d'influence : Grandeur qui ne fait pas l'objet du mesurage mais qui influe sur la valeur du mesurande ou sur les indications de l'instrument de mesure.

EXEMPLES — température ambiante; fréquence d'une tension électrique alternative mesurée.

[VIM : 1984^[2]]

1.2.3 matériau de référence (MR) : Matériau ou substance dont une ou plusieurs propriété(s) est (sont) suffisamment bien définie(s) pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution de valeurs aux matériaux.

[ISO Guide 30 : 1981^[3]]

1.2.4 matériau de référence certifié (MRC) : Matériau de référence dont une (ou plusieurs) valeur(s) de la (des) propriété(s) est (sont) certifiée(s) par une procédure techniquement valide, ayant un certificat ou un autre document à cet

effet, qui l'accompagne ou qui peut lui être rapporté, qui est délivré par un organisme de certification.

[ISO Guide 30 : 1981^[3]]

1.2.5 fidélité : Étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais indépendants obtenus dans des conditions prescrites.

[ISO 3534-1^[4]]

1.2.6 répétabilité : Fidélité dans des conditions de répétabilité.

[ISO 3534-1^[4]]

1.2.7 conditions de répétabilité : Conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus avec la même méthode sur un matériau d'essai identique dans le même laboratoire par le même opérateur utilisant le même équipement pendant un court intervalle de temps.

[ISO 3534-1^[4]]

1.2.8 écart-type de répétabilité : Écart-type des valeurs observées ou résultats d'essais obtenus dans des conditions de répétabilité.

NOTE — C'est une mesure de la dispersion de la loi des valeurs observées ou des résultats d'essais dans des conditions de répétabilité.

[ISO 3534-1^[4]]

1.2.9 limite de répétabilité, r : Valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité de 95 %, la valeur absolue de la différence entre deux résultats d'essais individuels, obtenus dans des conditions de répétabilité.

[ISO 3534-1^[4]]

1.2.10 reproductibilité : Fidélité dans des conditions de reproductibilité.

[ISO 3534-1^[4]]

1.2.11 conditions de reproductibilité : Conditions où les résultats d'essais sont obtenus avec la même méthode sur un matériau identique dans différents laboratoires par différents opérateurs utilisant des équipements différents.

[ISO 3534-1^[4]]

1.2.12 limite de reproductibilité, R : Valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité de 95 %, la valeur absolue de la différence entre deux résultats d'essais individuels, obtenus dans des conditions de reproductibilité.

[ISO 3534-1^[4]]

1.2.13 biais : Différence entre l'espérance mathématique des résultats d'essai et la valeur de référence acceptée.

NOTE — Le biais est une erreur systématique par opposition à l'erreur aléatoire. Il peut y avoir une ou plusieurs composantes d'erreurs systématiques qui contribuent au biais. Une différence systématique importante par rapport à la valeur de référence acceptée est reflétée par une grande valeur du biais.

[ISO 3534-1^[4]]

1.2.14 justesse; exactitude de la moyenne : Étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir de larges séries de résultats d'essai et une valeur de référence acceptée.

NOTE — La mesure de la justesse est généralement exprimée en termes de biais.

[ISO 3534-1^[4]]

1.2.15 estimation, estimateur (de paramètres)

1.2.15.1 estimation : Opération ayant pour but, à partir des résultats d'essais dans un échantillon, d'attribuer des valeurs numériques aux paramètres d'une loi prise comme modèle statistique de la population dont est issu l'échantillon.

[ISO 3534-1^[4]]

1.2.15.2 estimation : Valeur d'un estimateur obtenue comme résultat d'une estimation.

[ISO 3534-1^[4]]

1.2.15.3 estimateur : Statistique utilisée pour estimer un paramètre d'une population.

[ISO 3534-1^[4]]

1.3 Considérations statistiques

1.3.1 Hypothèses de base

Toutes les méthodes statistiques utilisées dans le présent Guide partent des hypothèses suivantes :

- a) La valeur certifiée est la meilleure estimation de la valeur vraie de la propriété du MRC.
- b) Toute variation, qu'elle soit liée au matériau (homogénéité) ou au processus de mesure, est aléatoire et obéit à une loi de probabilité normale. Les valeurs des probabilités établies dans le présent Guide sont supposées normales. Elles peuvent être différentes s'il y a un écart par rapport à la normale.

1.3.2 Erreurs de décision

L'évaluation d'un processus de mesure en fonction de la fidélité et de la justesse risque toujours d'aboutir à une conclusion erronée à cause

- a) de l'incertitude des résultats de mesurage;
- b) du nombre limité des résultats des répétitions généralement effectuées.

L'augmentation du nombre de mesurages réduit les risques d'une conclusion erronée, mais dans de nombreux cas, ces risques doivent être comparés en termes économiques au coût de l'accroissement du nombre de mesurages. Par conséquent, la rigueur des critères mis au point pour évaluer un processus de mesure doit tenir compte du niveau de fidélité et de la justesse requise pour l'usage final.

Pour les besoins du présent Guide, il convient de définir ce qu'est une « hypothèse nulle ».

L'hypothèse nulle est l'hypothèse qui doit être acceptée ou rejetée selon le résultat du mesurage. Dans ce cas, elle signifie que le processus de mesure a un biais n'excédant pas la limite définie par l'opérateur et des variances n'excédant pas la valeur donnée; l'hypothèse alternative est l'hypothèse que l'on oppose à l'hypothèse nulle (voir aussi ISO 3534-1^[4]).

Deux types d'erreurs sont possibles lorsqu'une hypothèse nulle est acceptée ou rejetée :

a) erreur de première espèce : Erreur commise lorsqu'on décide de rejeter l'hypothèse nulle alors que cette hypothèse nulle est vraie.

risque de première espèce : Probabilité de commettre l'erreur de première espèce qui varie suivant la situation réelle. Sa valeur maximale est le niveau de signification.

niveau de signification : Valeur donnée, généralement α , limitant la probabilité de commettre une erreur de première espèce.

b) erreur de seconde espèce : Erreur commise lorsqu'on décide de ne pas rejeter l'hypothèse nulle alors qu'en réalité l'hypothèse alternative est vraie.

risque de seconde espèce : Probabilité, généralement β , de commettre l'erreur de seconde espèce. Sa valeur dépend de la situation réelle et ne peut être calculée que si l'hypothèse alternative est suffisamment prescrite.

puissance du test : Probabilité, généralement $(1 - \beta)$, de ne pas commettre l'erreur de seconde espèce. C'est donc la probabilité de rejeter l'hypothèse nulle alors qu'en réalité l'hypothèse alternative est vraie.

Le choix des valeurs α et β dépend généralement de considérations économiques imposées par la portée des conséquences de la décision. Il convient de choisir ces valeurs ainsi que l'hypothèse alternative avant de commencer le processus de mesure.

Section 2 : Évaluation d'un processus de mesure

2.1 Les cas à considérer

2.1.1 Un seul laboratoire

La vérification de la fidélité et/ou de la justesse d'une méthode de mesurage est effectuée par un laboratoire donné. Le laboratoire utilise un MRC pour vérifier son processus de mesure à tout moment pour une raison quelconque.

2.1.2 Programme interlaboratoire

Dans ce cas, la procédure d'essai est effectuée par plusieurs laboratoires dans le cadre d'un programme organisé tel que décrit dans l'ISO 5725^[5] par exemple. Le but est d'établir les critères d'aptitude d'un processus de mesure sur lesquels un laboratoire type peut se baser pour juger de ses propres capacités.

2.2 Exigences des limites

Afin de satisfaire à l'exigence, le processus de mesure doit donner des résultats avec une fidélité et/ou une justesse dans les limites fixées lorsqu'il est appliqué à un MRC. La limite de fidélité est généralement exprimée en termes d'écart-type, et l'exigence de la justesse en termes de biais des résultats du mesurage par rapport à la valeur certifiée. Ces limites peuvent provenir de diverses sources.

2.2.1 Limites légales

Les limites légales sont celles imposées par la loi ou par un règlement; par exemple, les procédures d'analyse du dioxyde de soufre dans l'air doivent avoir une fidélité et une justesse données.

2.2.2 Systèmes d'agrément

Souvent, les limites du biais et de la fidélité sont des valeurs de consensus admises par les divers participants concernés, tels que fabricant, consommateur et indépendant. C'est pourquoi, dans la plupart des cas, ces limites dérivent de certaines valeurs raisonnables tirées, par exemple, des résultats du programme de certification du MRC, des textes internationaux de normes ISO, etc.

2.2.3 Utilisateur du processus

Il s'agit du laboratoire, ou l'organisation dont il fait partie, qui s'impose des limites du biais et de la fidélité fixées par des exigences commerciales, par exemple.

2.2.4 Expérience antérieure

Il convient que les limites du biais et de la fidélité du processus de mesure soumis à l'essai reposent sur les valeurs issues de processus de mesure établis antérieurement.

2.3 Choix du MRC

2.3.1 Adéquation au processus de mesure

L'utilisateur du MRC doit décider quelles sont les propriétés du MRC qui s'appliquent à son processus de mesure, en prenant en compte la déclaration sur l'usage final et les instructions pour le bon usage du MRC figurant sur le certificat.

a) **Niveau.** Il convient que le MRC ait des propriétés satisfaisant à l'emploi du processus de mesure envisagé (par exemple la concentration).

b) **Matrice.** Il y a lieu que la matrice du MRC soit aussi proche que possible de celle du matériau soumis au processus de mesure, par exemple le carbone dans l'acier faiblement allié, ou le carbone dans l'acier inoxydable.

c) **Forme.** Le MRC peut être un solide, un liquide ou un gaz. Il peut se présenter sous forme d'éprouvette, d'article manufacturé ou de poudre. Il peut nécessiter une préparation.

d) **Quantité.** La quantité du MRC doit être suffisante pour satisfaire à l'ensemble du programme expérimental. Prévoir quelques réserves, le cas échéant. Éviter de devoir se procurer ultérieurement des MRC supplémentaires.

e) **Stabilité.** Autant que possible, il est de règle que le MRC ait des propriétés stables durant toute l'expérience.

Trois cas sont à envisager :

- 1) les propriétés sont stables et aucune précaution ne s'impose;
- 2) si les conditions de stockage risquent d'affecter la valeur de la propriété certifiée, il est bon de stocker le récipient avant et après son ouverture, selon les indications du certificat;
- 3) un certificat est fourni avec le MRC pour définir les propriétés (qui évoluent dans un rapport connu) à des moments spécifiques.

f) **Incertitude tolérée de la valeur certifiée.** Il est souhaitable que l'incertitude de la valeur certifiée soit compatible avec les exigences de fidélité et de justesse exposées en 2.2.

2.3.2 Type de certification du MRC

Le choix du type de certification du MRC dépend des données requises pour le programme expérimental. Se reporter à l'ISO Guide 35^[11].

2.4 Exécution de l'expérience

Le mode opératoire de mesure doit être établi, c'est-à-dire, il doit exister un document écrit spécifiant tous les détails. Aucune modification du mode opératoire ne doit intervenir pendant l'expérience.

2.4.1 Vérification de la fidélité et de la justesse d'un processus de mesure par un seul laboratoire

La vérification de la fidélité d'un processus de mesure tel qu'appliqué par un laboratoire englobe la comparaison de l'écart-type intralaboratoire dans des conditions de répétabilité (ou dans d'autres conditions définies) avec la valeur requise de l'écart-type.

La vérification de la justesse d'un processus de mesure tel qu'appliqué par un laboratoire englobe la comparaison de la moyenne des résultats du mesurage avec la valeur certifiée du MRC. Il convient de prendre en compte la composante interlaboratoire de la fidélité du processus de mesure lors de cette comparaison.

2.4.1.1 Nombre de mesurages répétés, n

Le nombre de mesurages répétés nécessaires dépend essentiellement des valeurs de α , β et de l'hypothèse alternative choisie pour évaluer la fidélité.

Le tableau 1 montre la relation entre ν degrés de liberté (dans ce cas, $\nu = n - 1$) et le rapport de l'écart-type intralaboratoire du processus de mesure, σ_w , à la valeur requise de l'écart-type intralaboratoire, σ_{wo} , pour différentes valeurs de β pour $\alpha = 0,05$. Par exemple, si $n = 10$, la probabilité que la variance des résultats du mesurage satisfère au test χ^2 approprié pour $\alpha = 0,05$ n'excède pas 1 % lorsque l'écart-type intralaboratoire, σ_w , du processus de mesure est égal ou supérieur à 2,85 fois la valeur requise de σ_{wo} .

Tableau 1 — Rapport de l'écart-type du processus de mesure à la valeur requise pour diverses valeurs de β et divers degrés de liberté ν pour $\alpha = 0,05$

ν	$\alpha = 0,05$			
	$\beta = 0,01$	$\beta = 0,05$	$\beta = 0,1$	$\beta = 0,5$
1	159,5	31,3	15,6	2,73
2	17,3	7,64	5,33	2,08
3	6,25	4,71	3,66	1,82
4	5,65	3,65	2,99	1,68
5	4,47	3,11	2,62	1,59
6	3,80	2,77	2,39	1,53
7	3,37	2,55	2,23	1,49
8	3,07	2,38	2,11	1,45
9	2,85	2,26	2,01	1,42
10	2,67	2,15	1,94	1,40
12	2,43	2,01	1,83	1,36
15	2,19	1,85	1,71	1,32
20	1,95	1,70	1,59	1,27
24	1,83	1,62	1,52	1,25
30	1,71	1,54	1,46	1,22
40	1,59	1,45	1,38	1,19
60	1,45	1,35	1,30	1,15
120	1,30	1,24	1,21	1,11

2.4.1.2 Le MRC

Il convient que l'utilisateur confirme l'adéquation du MRC en ce qui concerne la valeur certifiée avec son incertitude, la méthode de caractérisation, la date de certification, la déclaration de l'usage final, la date de péremption (notamment dans le cas d'un MRC relativement instable), les conditions d'emballage et de stockage et des instructions spéciales pour le bon usage figurant sur le certificat, ainsi que la grandeur de la prise d'essai requise pour le processus de mesure.

2.4.1.3 Mesurage

Il y a lieu que l'utilisateur effectue des mesurages répétés indépendants. Par «indépendant», on entend, au sens pratique du terme, un résultat répété qui n'est pas affecté par des résultats répétés antérieurs. Faire des mesurages répétés signifie la répétition de l'ensemble du mode opératoire. Par exemple, en analyse chimique d'un matériau solide, il convient de répéter le mode opératoire depuis le pesage de la prise d'essai jusqu'à la lecture finale ou au calcul du résultat. Ainsi, le prélèvement de parties aliquotes de la même solution échantillon ne constitue pas une répétition indépendante.

Des mesurages répétés indépendants peuvent être réalisés de diverses façons selon le type de processus. Mais dans certains cas, une répétition parallèle n'est pas recommandée car une erreur commise à un stade quelconque du mode opératoire pourrait influencer toutes les répétitions. Par exemple, dans les analyses de minerais de fer, la répétition de la procédure analytique est effectuée à différents moments et comporte un étalonnage approprié.

Le cas échéant, les résultats du mesurage peuvent être examinés pour détecter d'éventuelles valeurs aberrantes, selon les règles énoncées dans l'ISO 5725^[5]. Il convient de noter qu'un nombre élevé de valeurs aberrantes suspectes dénote la présence d'anomalies dans le processus de mesure.

2.4.1.4 Évaluation de la fidélité

La fidélité d'un processus de mesure est évaluée en comparant l'écart-type intralaboratoire dans des conditions de répétabilité à la valeur requise de l'écart-type intralaboratoire, σ_{wo} .

Calculer la moyenne, \bar{x} , et l'écart-type, s_w :

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad \dots (1)$$

$$s_w = \left[\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right]^{1/2} \quad \dots (2)$$

Calculer le rapport suivant :

$$\chi_c^2 = \left(\frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 \quad \dots (3)$$

où

x_i est un résultat individuel;

n est le nombre de résultats, valeurs aberrantes exclues;

σ_{w0} est la valeur requise de l'écart-type intralaboratoire;

$$\chi^2\text{-table} = \frac{\chi^2_{(n-1);0,95}}{n-1}$$

= 0,95-quantile de la loi χ^2 à $(n-1)$ degrés de liberté divisé par les degrés de liberté $(n-1)$

Décision :

$\chi_c^2 \leq \chi^2\text{-table}$: Rien ne prouve que le processus de mesure n'est pas aussi fidèle que ce qui est exigé.

$\chi_c^2 > \chi^2\text{-table}$: Prouve que le processus de mesure n'est pas aussi fidèle que ce qui est exigé.

2.4.1.5 Évaluation de la justesse

La justesse du processus de mesure est vérifiée en comparant la moyenne \bar{x} à la valeur certifiée, μ .

Deux facteurs contribuent à la différence entre la valeur certifiée et les résultats du mesurage :

- 1) l'erreur de la valeur certifiée;
- 2) l'erreur des résultats du processus de mesure exprimée par son écart-type σ_D .

Pour un MRC préparé conformément à l'ISO Guide 35^[1], l'incertitude de la valeur certifiée devrait être petite par rapport à σ_D . La formule générale suivante est utilisée comme critère d'acceptation :

$$-a_2 - 2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_D \quad (4)$$

où a_1 et a_2 sont les valeurs de réglage choisies par l'opérateur en fonction de limites ou d'exigences économiques ou techniques.

L'écart-type σ_D lié au processus de mesure provient du fait qu'un mode opératoire effectué sur le même matériau ne donne généralement pas chaque fois des résultats identiques. Cette fluctuation est due à des erreurs aléatoires inhérentes à tout processus de mesure, car il est impossible de maîtriser complètement tous les facteurs susceptibles d'affecter le résultat d'un mesurage. Il convient de prendre en compte cette fluctuation aléatoire des résultats du mesurage lors de l'évaluation de la justesse du mode opératoire. C'est pourquoi la fluctuation aléatoire peut être divisée en deux parties :

- a) fluctuation intralaboratoire ou à court terme qui a une moyenne de zéro et un écart-type de σ_w ; une estimation de σ_w est donnée comme s_w dans l'équation (2);
- b) fluctuation interlaboratoire qui a une moyenne de zéro et un écart-type de σ_{Lm} . Elle résulte d'un facteur ou d'une combinaison de facteurs, tels que les opérateurs, l'équipement, les laboratoires, le temps, etc. Lors de l'expérience d'évaluation par un seul laboratoire, σ_{Lm} ne peut être déterminé directement. Dans de nombreux cas, il suffit de remplacer σ_{Lm} par l'écart-type intralaboratoire à long terme. Sinon, on peut utiliser σ_L fourni par le certificat du MRC ou par d'autres sources telles qu'une Norme internationale appropriée, pour remplacer σ_{Lm} .

La valeur de σ_D^2 est donc la somme des incertitudes :

$$\sigma_D^2 = \sigma_{Lm}^2 + \frac{s_w^2}{n} \quad \dots (5)$$

où n est le nombre de déterminations répétées effectuées par le laboratoire pour évaluer le processus de mesure.

Pour de nombreux processus de mesure, σ_w est petit par rapport à σ_{Lm} ; donc, pour un grand nombre de répétitions ($n > 10$), σ_D dans l'équation (5) peut être mis en équation avec σ_{Lm} ou σ_L . Ainsi dans ce cas, l'équation (4) peut être simplifiée :

$$-a_2 - 2\sigma_{Lm} \leq \bar{x} - \mu \leq a_2 + 2\sigma_{Lm} \quad \dots (6)$$

2.4.1.6 Exemple : Analyse de la teneur en fer dans les minerais de fer

But de l'étude :

Vérifier si une méthode analytique donnée (méthode A) est suffisamment fidèle et exacte lorsqu'on utilise un minerai de fer MRC dans le cas où $a_2 = a_1 = 0$.

Données du certificat :

Le MRC disponible a été certifié par un programme interlaboratoire pour 13 éléments, y compris le fer.

$$\mu = 60,73 \text{ \% Fe}$$

$$\sigma_{w0} = 0,09 \text{ \% Fe}$$

$$\sigma_L = 0,20 \text{ \% Fe}$$

Analyse : $n = 11$

x_i (% Fe)	60,7	60,8	60,8	60,9	60,9
	60,9	61,0	61,0	61,1	61,2
	61,0	61,0	61,1	61,2	61,9

(les valeurs de x_i ont été disposées par ordre croissant).

Test de Dixon pour les valeurs aberrantes (ISO 5725) :

$x(11)$ est une valeur suspecte.

$$Q = \frac{x(11) - x(10)}{x(11) - x(2)} = \frac{61,9 - 61,2}{61,9 - 60,8} = \frac{0,7}{1,1} = 0,636$$

Pour $n = 11$, les valeurs critiques sont à 5 % = 0,502 et à 1 % = 0,60. Donc, $x(11)$ est une valeur aberrante et il convient de la rejeter. Les données restantes doivent être utilisées pour les calculs ultérieurs. Le nouveau n est 10.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} = 60,930 \text{ \% Fe}$$

$$s_w = \left[\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} = 0,149 \text{ \% Fe}$$



$$\chi^2 = \left(\frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 = \left(\frac{0,149}{0,090} \right)^2 = 2,76$$

$$\chi^2\text{-table} = \frac{\chi_{9;0,95}^2}{9} = 1,88$$

$$\chi_c^2 > \chi^2\text{-table}$$

Donc, l'écart-type intralaboratoire de la méthode A n'est pas aussi bon que ce qui est exigé. Il convient d'étudier la méthode du point de vue chimique.

Seconde évaluation :

La seconde série de résultats analytiques après amélioration de la méthode est :

$$n = 10$$

$$x_i = \begin{matrix} 60,94 & 60,99 & 61,04 & 61,06 & 61,06 \\ 61,09 & 61,10 & 61,14 & 61,21 & 61,24 \end{matrix}$$

L'observation visuelle des résultats montre qu'il n'y a aucune raison de suspecter l'existence d'une valeur aberrante. Donc, le test de Dixon n'est pas nécessaire.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} = 61,087 \text{ \% Fe}$$

$$s_w = \left[\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} = 0,092 \text{ \% Fe}$$

$$\chi_c^2 = \left(\frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 = \left(\frac{0,092}{0,090} \right)^2 = 1,04 < \chi^2\text{-table}$$

$$|\bar{x} - \mu| = 61,087 - 60,730 = 0,357 \text{ \% Fe}$$

$$2\sigma_L = 0,40 \text{ \% Fe}$$

$$|\bar{x} - \mu| < 2\sigma_L$$

Donc, la méthode est aussi exacte que ce qui est exigé.

2.4.2 Évaluation d'un processus de mesure par un programme interlaboratoire de mesure

Un des plus importants critères qu'un processus de mesure doit satisfaire pour être qualifié de «largement accepté» ou «normalisé» est de pouvoir donner des résultats avec une fidélité et une justesse suffisantes pour l'usage final lorsque ce processus est appliqué par un opérateur compétent. Souvent, la fidélité et la justesse d'un tel processus candidat sont évaluées par un programme interlaboratoire de mesure où les participants sont choisis de façon à constituer un échantillon représentatif des laboratoires qui appliqueront en définitive ce processus de mesure. L'organisation d'un programme interlaboratoire de mesure est décrite dans l'ISO 5725^[5].

2.4.2.1 Nombre de laboratoires, *k*, et nombre de mesurages répétés par laboratoire, *n*

En théorie, il convient de choisir les valeurs de *k* et *n* en fonction de la limite du biais entre la valeur certifiée du MRC et la valeur obtenue par le programme interlaboratoire de mesure, *M*, le niveau de signification, *α*, et le risque de seconde espèce, *β*. Souvent, le choix de *k* et *n* est fonction de la disponibilité des laboratoires participants. Le mode de calcul détaillé des valeurs idéales de *k* et *n* est exposé en 2.4.2.6.

2.4.2.2 Expérience

Un programme interlaboratoire de mesure fait souvent partie d'une expérience d'estimation de la fidélité. L'ISO 5725^[5] donne une procédure détaillée pour effectuer un tel essai.

2.4.2.2.1 Vérification et distribution du MRC

a) Il convient de vérifier le MRC conformément à 2.4.1.2.

b) Lorsqu'une subdivision de l'unité du MRC intervient avant la distribution, il y a lieu de l'effectuer soigneusement afin d'éviter l'introduction d'erreurs supplémentaires. Il convient de consulter les Normes internationales sur la répartition de l'échantillon. Si l'unité du MRC a une certaine forme, par exemple disque métallique, il est bon de choisir au hasard les unités à distribuer. Si le processus de mesure est non destructif, on peut remettre à tous les laboratoires du programme interlaboratoire de mesure la même unité du MRC, ce qui augmentera toutefois la durée du programme.

2.4.2.2.2 Mesurage

Le coordinateur du programme interlaboratoire de mesure doit prescrire le nombre *n* de déterminations répétées indépendantes que chaque laboratoire doit entreprendre, et les facteurs d'organisation de ce programme, tels que les délais de soumission des résultats, la grandeur de la prise d'essai, etc.

L'ISO 5725^[5] prescrit les modes de calcul des mesures de la fidélité à partir des résultats d'un programme interlaboratoire.

2.4.2.3 Évaluation de la fidélité

La fidélité du processus de mesure tel qu'il est appliqué au MRC est exprimée par l'estimation de l'écart-type intralaboratoire, *s_w*, et l'estimation de l'écart-type interlaboratoire, *s_{Lm}*.

2.4.2.3.1 Fidélité intralaboratoire

Les estimations de l'écart-type intralaboratoire, *s_w*, de la comparaison interlaboratoire peuvent être comparées à la valeur requise de *σ_{wo}* de manière analogue à celle décrite en 2.4.1.4 selon l'équation :

$$\chi_c^2 = \left(\frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 \dots (3)$$

$$\chi_c^2 \text{ est comparé à } \chi^2\text{-table} = \frac{\chi_{k(n-1);0,95}^2}{k(n-1)}$$

Décision :

$\chi_c^2 < \chi^2\text{-table}$: Rien ne prouve que la fidélité intralaboratoire du processus de mesure ne soit pas aussi bonne que ce qui est exigé.

$\chi_c^2 > \chi^2\text{-table}$: Prouve que la fidélité intralaboratoire du processus de mesure n'est pas aussi bonne que ce qui est exigé.

2.4.2.3.2 Fidélité interlaboratoire

La fidélité interlaboratoire peut être évaluée indirectement en mettant à l'essai la statistique suivante :

$$\chi_c^2 = \frac{s_w^2 + ns_{Lm}^2}{\sigma_{wo}^2 + n\sigma_L^2} \quad \dots (7)$$

Dans de nombreuses méthodes d'essai, l'écart-type intralaboratoire est égal ou inférieur à l'écart-type interlaboratoire; donc, l'équation (7) peut être simplifiée :

$$\chi_c^2 = \frac{ns_{Lm}^2}{n\sigma_L^2} \quad \dots (7a)$$

χ_c^2 est comparé avec $\chi^2\text{-table} = \frac{\chi_{(k-1);0,95}^2}{k-1}$

Décision :

$\chi_c^2 \leq \chi^2\text{-table}$: Rien ne prouve que l'écart-type interlaboratoire du processus de mesure ne soit pas aussi bon que ce qui est exigé.

$\chi_c^2 > \chi^2\text{-table}$: Prouve que l'écart-type interlaboratoire du processus de mesure n'est pas aussi bon que ce qui est requis.

2.4.2.4 Évaluation de la justesse

La justesse du processus de mesure est vérifiée en comparant la moyenne globale du programme interlaboratoire de mesurage, $\bar{\bar{x}}$, à la valeur certifiée du MRC. De manière analogue à celle décrite en 2.4.1, le critère d'acceptation est

$$-a_2 - 2\sigma_D \leq \bar{\bar{x}} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_D \quad \dots (8)$$

où σ_D est l'écart-type de la moyenne globale de la comparaison interlaboratoire pour le processus de mesure; il est donné par

$$\sigma_D^2 = \frac{s_{Lm}^2 + s_w^2/n}{k} \quad \dots (9)$$

Décision :

1) Si l'équation (8) est satisfaite, rien ne prouve que le biais du processus de mesure soit supérieur à la limite prescrite, valeur de réglage comprise.

2) Si l'équation (8) n'est pas satisfaite, c'est la preuve que le biais du processus de mesure est supérieur à la limite prescrite, valeur de réglage comprise.

2.4.2.5 Exemple

Un MRC a été utilisé pour évaluer la fidélité et la justesse d'une méthode analytique par comparaison interlaboratoire.

$$\mu = 60,73 \% \text{ Fe}$$

$$\sigma_w = 0,09 \% \text{ Fe}$$

$$\sigma_L = 0,020 \% \text{ Fe}$$

Méthode évaluée :

Minerai de fer — Dosage du fer total — Méthode sans pollution (Oxydation par l'acide perchlorique)

Programme interlaboratoire :

Nombre de laboratoires participants : 35

Nombre de résultats : 113 (certains laboratoires n'ont pas signé le nombre prescrit de déterminations répétées)

Supposons que les coordinateurs du programme décident qu'une limite du biais de $\pm 0,08 \% \text{ Fe}$ est techniquement raisonnable et/ou acceptable; alors $a_1 = a_2 = 0,08$.

Résultat de l'évaluation :

Valeurs aberrantes

Une série de résultats de laboratoires (deux résultats) a été identifiée comme valeurs aberrantes dues à une fidélité médiocre; elle a donc été exclue des calculs ultérieurs.

ITEN STANDARD PREVIEW
(standards.iten.eu)

ISO Guide 33:1989
https://standards.iten.eu/catalog/standards/sist/194ee6de8c5617088/iso-guide-33-1989

$$k = 34$$

$$N = 111$$

$$n = N/k = 3,26$$

$$\bar{\bar{x}} = 60,67 \% \text{ Fe}$$

$$s_w = 0,10 \% \text{ Fe}$$

$$k(n - 1) = 77$$

$$s_{Lm} = 0,06 \% \text{ Fe}$$

$$(k - 1) = 33$$

Essais statistiques :

Fidélité

a) Intralaboratoire

$$\chi_c^2 = \left(\frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 = \left(\frac{0,010}{0,09} \right)^2 = 1,23$$

$$\chi^2\text{-table} = \chi_{77;0,95}^2 = 1,28$$

$$\chi_c^2 < \chi^2\text{-table}$$

b) Interlaboratoire

$$\chi_c^2 = \frac{0,10^2 + 3,26 \times 0,06^2}{0,09^2 + 3,36 \times 0,20^2}$$

$$= \frac{0,0217}{0,1425} = 0,1525 < 1$$

La méthode est aussi fidèle que les méthodes utilisées lors de la certification du MRC.