
**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**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.itih.ai)

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

Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions
<https://standards.itih.ai/catalog/standards/sist/edad4871-cefa-4119-9029-2e26e7be67fa/iso-8466-2-2001>



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 8466-2:2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/edad4871-cefa-4119-9029-2e26e7be67fa/iso-8466-2-2001)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/edad4871-cefa-4119-9029-2e26e7be67fa/iso-8466-2-2001>

© ISO 2001

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.ch
Web www.iso.ch

Imprimé en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Symboles	1
3 Réalisation de l'étalonnage	2
3.1 Choix de l'étendue de dosage	2
3.2 Test d'homogénéité des variances	3
3.3 Mesurage	4
4 Estimation des coefficients polynomiaux	4
5 Caractères de performance	5
5.1 Écart-type résiduel	5
5.2 Sensibilité de la méthode d'analyse	5
5.3 Écart-type de la méthode	6
5.4 Écart-type relatif de la méthode	6
6 Analyse d'un échantillon	6
6.1 Généralités	6
6.2 Recherche des minima ou maxima	6
6.3 Calcul de la concentration la plus probable	7
6.4 Intervalle de confiance du résultat d'analyse (voir Figure 1)	7
7 Exemple	8
7.1 Étalonnage, caractères de performance et évaluation	8
7.2 Réalisation d'analyses	10
Annexe A (normative) Table de la loi F (99 %)	11
Bibliographie	13

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 3.

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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments de la présente partie de l'ISO 8466 peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

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

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 8466-2:1993), dont elle constitue une révision technique.

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*

L'annexe A constitue un élément normatif de la présente partie de l'ISO 8466.

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 8466-1:1990^[1]). 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.

(standards.iteh.ai)

2 Symboles

a, b, c	Coefficients de la fonction d'étalonnage
E	Sensibilité au centre de l'étendue de dosage
e	Sensibilité = dérivée première de la fonction d'étalonnage
F_{calc}	Valeur d'essai calculée pour 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 (%)
f	Nombre de degrés de liberté intervenant dans le calcul de l'écart-type résiduel ($f = N - 3$)
$I(\hat{x})$	Intervalle de confiance pour la concentration \hat{x}
i	Indice 1, 2, ..., N des niveaux de concentration
j	Indice 1, 2, ..., n_i des répétitions effectuées pour le niveau i
N	Nombre de niveaux de concentration utilisés (valeur recommandée pour la présente partie de l'ISO 8466, $N = 10$)
\hat{N}	Nombre de répétitions effectuées sur un même échantillon pour analyse
n_i	Nombre de répétitions effectuées pour chaque concentration x_i

s_{x0}	Écart-type de la méthode
s_y	Écart-type résiduel
s_i^2	Variance des valeurs d'information obtenues pour l'ensemble des échantillons étalons de concentration x_i
$t(f_1, P)$	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)
V_{x0}	Coefficient de variation de la méthode
x_1	Concentration de l'échantillon étalon correspondant à la borne inférieure de l'étendue de dosage (1 ^{er} échantillon étalon)
x_{10}	Concentration de l'échantillon étalon correspondant à la borne supérieure de l'étendue de dosage (10 ^e échantillon étalon)
x_i	Concentration du $i^{\text{ème}}$ échantillon étalon
\bar{x}	Moyenne des concentrations étalons x_i résultant de l'expérience d'étalonnage
x^*	Concentration correspondant à un minimum ou à un maximum de la fonction d'étalonnage
\hat{x}	Concentration de l'échantillon pour analyse calculée à partir de la valeur d'information \hat{y}
$y_{i,j}$	$j^{\text{ème}}$ valeur d'information obtenue pour la concentration x_i
\bar{y}	Moyenne des valeurs d'information $y_{i,j}$ résultant de l'expérience d'étalonnage
\bar{y}_i	Moyenne des valeurs d'information $y_{i,j}$ obtenues pour l'ensemble des échantillons étalons de concentration x_i
\hat{y}	Valeur d'information obtenue pour un échantillon pour analyse
\hat{y}_i	Valeur d'information calculée à l'aide de la fonction d'étalonnage pour la concentration étalon x_i

STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 8466-2:2001
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/cdad4871-c61a-4119-9029-2e26e7be67fa/iso-8466-2-2001>

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 et des boues. Il convient que la concentration la plus probable de l'échantillon soit 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. Il convient que les opérations de dilution ou de concentration soient 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, déterminer les valeurs d'information correspondant à au moins $N = 5$ échantillons étalons (valeur recommandée: $N = 10$). Répartir les concentrations x_i de ces échantillons de façon équidistante sur l'ensemble de l'étendue de dosage. Pour vérifier l'homogénéité des variances, s_i^2 , effectuer 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} .

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

où

$$f_i = n_i - 1$$

\bar{y}_i est la moyenne telle que donnée par l'équation (2)

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

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 8466-2:2001
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/edad4871-cefa-4119-9029-2e26e7be67fa/iso-8466-2-2001>

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.

Déterminer comme suit la valeur F_{calc} à laquelle est appliqué le test F :

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

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

Comparer la valeur de F_{calc} aux valeurs de la loi F indiquées dans le Tableau A.1 de l'annexe A.

Décision:

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

Dans le cas b), 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).

$$y = a + bx + cx^2 \tag{5}$$

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

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

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

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

$$Q_{x^4} = \sum x_i^4 - \frac{(\sum x_i^2)^2}{N} \tag{9}$$

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

Centre de l'étendue de dosage:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \tag{11}$$

Moyenne des valeurs d'information:

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N} \tag{12}$$

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 8466-2:2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/edad4871-cefa-4119-9029-2e26e7be67fa/iso-8466-2-2001)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/edad4871-cefa-4119-9029-2e26e7be67fa/iso-8466-2-2001>

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

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

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

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

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

iTech STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

5.1 Écart-type résiduel

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

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

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/edad4871-cefa-4119-9029-2e26e7be67fa/iso-8466-2-2001>
ISO 8466-2:2001

où

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

ou

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

Nombre de degrés de liberté:

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

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 ^[2]. Si la fonction d'étalonnage n'est pas linéaire, la sensibilité, e , est égale à la dérivée première de la fonction, soit:

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