

---

---

**Analyse des gaz — Investigation et  
traitement des biais analytiques**

*Gas analysis — Investigation and treatment of analytical bias*

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

ISO 15796:2005

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a9a1105-fe11-470a-8abb-e0ba03ebd79d/iso-15796-2005>



**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 15796:2005

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a9a1105-fc11-470a-8abb-e0ba03ebd79d/iso-15796-2005>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2005

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.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Version française parue en 2008

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction .....	v
1 <b>Domaine d'application</b> .....	1
2 <b>Termes et définitions</b> .....	1
3 <b>Symboles</b> .....	3
4 <b>Biais relatif à la dérive instrumentale</b> .....	4
4.1 <b>Principe</b> .....	4
4.2 <b>Contrôle de stabilité</b> .....	4
4.3 <b>Correction de dérive</b> .....	6
5 <b>Biais relatif aux effets de la composition de l'échantillon</b> .....	10
5.1 <b>Principe</b> .....	10
5.2 <b>Traitement du biais local</b> .....	12
5.3 <b>Traitement du biais pour une étendue de mesure élargie</b> .....	24
6 <b>Traitement des interactions dues à la matrice</b> .....	28
<b>Annexe A</b> (normative) <b>Valeurs critiques pour le test de tendance</b> .....	30
<b>Annexe B</b> (informative) <b>Considérations relatives à l'incertitude</b> .....	31
<b>Bibliographie</b> .....	34

[ISO 15796:2005](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a9a1105-fe11-470a-8abb-e0ba03ebd79d/iso-15796-2005)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a9a1105-fe11-470a-8abb-e0ba03ebd79d/iso-15796-2005>

## 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 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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 du présent document 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.

L'ISO 15796 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*.

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

[ISO 15796:2005](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a9a1105-f611-470a-8abb-e0ba03ebd79d/iso-15796-2005)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a9a1105-f611-470a-8abb-e0ba03ebd79d/iso-15796-2005>

## Introduction

La traçabilité est considérée comme l'un des éléments clés de l'assurance qualité dans le cadre de l'analyse des gaz. En général elle se définit par l'existence de chaînes ininterrompues de comparaisons reliant le résultat d'analyse à des étalons de mesure reconnus. Plus spécialement, un résultat d'analyse est considéré comme traçable si, au moyen de ces comparaisons, il a été démontré qu'il est exempt de biais significatif, valeur significative se référant à l'incertitude du résultat spécifiée.

En règle générale, la traçabilité n'est pas démontrée individuellement pour un seul résultat d'analyse mais pour un mode opératoire d'analyse avec des plages spécifiées de concentrations d'analyte et de composition matricielle. Un mode opératoire d'analyse est considéré comme traçable s'il a été démontré qu'il est exempt de biais significatif, ou si un biais significatif a été corrigé, par mesurage effectué sur des échantillons représentatifs de composition traçable connue. Il peut s'agir d'échantillons de mélanges de gaz de référence appropriés. D'autres échantillons représentatifs peuvent également être analysés en parallèle en utilisant un mode opératoire de référence accepté.

La présente Norme internationale fournit des méthodes génériques pour la démonstration ou l'établissement de la traçabilité des modes opératoires d'analyse utilisant des mélanges de gaz ou des modes opératoires d'analyse de référence, mettant en œuvre les principes énoncés dans l'ISO 14111 [1] et l'ISO/TS 14167 [2], et respectant les principes du *Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure* (GUM) [3].

Dans la présente Norme internationale, le terme «concentration» est utilisé avec deux sens différents:

- en tant que terme général, pour désigner les grandeurs mesurées dans l'analyse de la composition des gaz, remplaçant le terme «teneur» (voir l'ISO 7504 [4]);
- comme substitut générique pour désigner l'une quelconque des grandeurs mesurées dans l'analyse de la composition des gaz, telles que la concentration massique ou la fraction molaire d'un analyte spécifié (voir l'ISO 7504 [4]).

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

ISO 15796:2005

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a9a1105-fe11-470a-8abb-e0ba03ebd79d/iso-15796-2005>

# Analyse des gaz — Investigation et traitement des biais analytiques

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie des méthodes génériques de détection et de correction des biais (erreurs systématiques) des modes opératoires d'analyse pour l'analyse des gaz, en utilisant des mélanges de gaz de référence ou des modes opératoires d'analyse de référence, ainsi que pour l'estimation de l'incertitude de correction.

Les principales sources de biais et les principaux paramètres qui affectent le biais des modes opératoires d'analyse sont la dérive (temporelle) instrumentale et les interactions dues à la matrice (composition matricielle). Par ailleurs, le biais varie normalement avec la concentration d'analyte. La présente Norme internationale établit par conséquent des protocoles pour

- la détection et la correction de la dérive pour un système d'analyse à constance limitée,
- l'investigation et le traitement du biais d'un système d'analyse stable pour une plage spécifiée de compositions d'échantillon,

qui sont destinés à être utilisés pour le développement des méthodes et les études de validation des méthodes, soit séparément ou par séquence.

La présente Norme internationale spécifie des modes opératoires pour deux options, applicables aux effets systématiques, comme suit:

- a) localiser le modèle des écarts observés et corriger leur effets,
- b) calculer la moyenne sur leurs effets et augmenter l'incertitude,

où la première option nécessite normalement une incertitude plus faible aux dépens d'un plus grand effort.

Pour des raisons de commodité pour l'utilisateur, les méthodes spécifiées dans la présente Norme internationale sont décrites pour les modes opératoires d'analyse de composition, c'est-à-dire les modes opératoires de mesurage de la concentration d'un analyte spécifié dans un mélange de gaz. Toutefois, elles s'appliquent de la même manière aux mesures des propriétés physico-chimiques d'un gaz ou d'un mélange de gaz correspondant à l'analyse de gaz, et la traduction dans le présent domaine d'application est explicite.

## 2 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

### 2.1

#### **biais**

estimation d'erreur systématique

**NOTE** Étant donné que la valeur vraie d'un mesurande ne peut pas être connue exactement, les erreurs systématiques ne peuvent pas être déterminées exactement, mais elles doivent être estimées en utilisant des valeurs de référence.

## 2.2

### **correction**

procédure par laquelle le résultat brut d'un mesurage est ajusté pour compenser une erreur systématique

NOTE 1 Étant donné que les erreurs systématiques ne peuvent pas être déterminées exactement, une correction ne peut jamais être complète.

NOTE 2 Dans le VIM [5], le terme correction est utilisé avec un sens différent.

## 2.3

### **incertitude**

paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande

[GUM:1993 [3], définition 2.3.2]

## 2.4

### **traçabilité**

propriété du résultat d'un mesurage ou d'un étalon tel qu'il puisse être relié à des références déterminées, généralement des étalons nationaux ou internationaux, par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons

[VIM:1993 [5], définition 6.10]

NOTE Dans l'ISO 14111 [1], le terme traçabilité est défini comme l'aptitude à fournir des preuves de l'exactitude générale attribuée aux résultats de mesurage par l'intermédiaire d'étalonnages documentés, en utilisant des étalons de mesure d'exactitude connue et des mesures de comparaison de performance connue.

## 2.5

### **valeur de référence**

estimation d'une grandeur, avec une traçabilité suffisamment bien établie et une incertitude spécifiée, utilisée comme référence dans un but spécifique

NOTE Pour l'analyse des gaz, les valeurs de référence de la composition ou des propriétés physico-chimiques sont le plus souvent fournies par des mélanges de gaz de référence et des modes opératoires d'analyse de référence.

## 2.6

### **mélange de gaz de référence**

mélange de gaz d'étalonnage dont la composition est suffisamment bien établie et stable pour servir d'étalon de référence pour d'autres compositions

[ISO 7504:2001 [4], définition 4.1.1]

## 2.7

### **mode opératoire d'analyse de référence**

mode opératoire d'analyse qui est en mesure de fournir des résultats traçables avec une incertitude suffisamment bien établie pour servir de valeurs de référence

## 2.8

### **dérive**

variation lente de la sortie, à entrée constante, d'un système de mesure

## 2.9

### **constance (stabilité)**

⟨d'un système de mesure⟩ absence de dérive significative

## 2.10

### **interaction due à la matrice**

variation de la réponse analytique pour un analyte spécifié, due aux variations de la composition matricielle



### 3 Symboles

A, B	mélanges de contrôle de la dérive spécifiés
$b_i$	paramètres d'un modèle de correction du biais
$\delta$	écart (par rapport à une valeur de référence)
I	interférent considéré
M	mélange de gaz considéré
$m, n, N$	nombre de données dans une série de données
$p$	nombre de paramètres de correction
$Q$	récupération (par rapport à une valeur de référence)
$r$	nombre de mélanges de gaz utilisés pour une investigation de biais
$R_i$	mélanges de gaz de référence utilisés pour une investigation de biais
$s$	écart-type d'une série de données
$s_r$	écart-type relatif d'une série de données (coefficient de variation)
$s^2$	variance d'une série de données
$t$	temps
$u(x)$	incertitude type d'une grandeur estimée $x$
$u^2(x)$	variance d'une grandeur estimée $x$
$u_r(x)$	incertitude type relative d'une grandeur estimée $x$
$u(x, y)$	covariance entre deux grandeurs estimées $x$ et $y$
$x, y$	grandeur considérée
$\langle x \rangle$	valeur moyenne de plusieurs grandeurs $x_i$
X	analyte considéré
$\Delta^2$	carré moyen des différences successives d'une série de données

## 4 Biais relatif à la dérive instrumentale

### 4.1 Principe

Le présent article spécifie les méthodes d'investigation de la dérive potentielle d'un système d'analyse et les actions correctives, en cas de dérive significative.

Lorsque le système d'analyse est réputé stable, un «mélange témoin de dérive» est mesuré régulièrement. Pour chaque analyte spécifié, les résultats sont consignés sur une carte de contrôle, et la série chronologique des données de contrôle est examinée en continu. Tant que ces données varient de façon aléatoire dans les limites de contrôle établies, il est démontré que le système d'analyse est stable. La décroissance ou la croissance monotone des données de contrôle indique une dérive. En variante à une inspection visuelle, un test statistique basé sur des différences successives peut être utilisé pour détecter une tendance significative. Dès que la dérive devient significative, par exemple lorsque les données dépassent les limites de contrôle, ou lorsqu'une tendance significative est observée, le système d'analyse est retiré du service. Après réglage et réétalonnage, le système d'analyse est remis en service.

Il convient que le «mélange de contrôle de la dérive» contienne tous les analytes mesurés. Si des informations suffisantes sont données sur le comportement de la réponse du système d'analyse, un sous-ensemble représentatif des analytes peut être utilisé.

S'il est connu que le système d'analyse présente une dérive significative, on s'attend au moins à ce que le comportement de la dérive du système ne dépende pas de manière significative de la composition de l'échantillon, puisque dans ce cas la dérive pourrait être corrigée sur la base de mesures de «mélanges de correction de la dérive» appropriés. Cette prévision est vérifiée régulièrement par l'analyse de deux mélanges de composition distincte (différentes concentrations des analytes considérés, différentes compositions matricielles). Les résultats sont consignés et, pour chaque analyte, les deux séries chronologiques de données de mesure de la dérive sont comparées afin d'examiner si le comportement de la dérive peut être exprimé sous forme de concentration-invariant. Compte tenu de ces éléments pour chaque analyte considéré, les deux séries chronologiques pour chaque analyte sont regroupées pour déduire une correction de la dérive. Dans des cas privilégiés, une correction de la dérive conjointe peut être utilisée pour plusieurs, voire tous les analytes.

Si le système présente une dérive significative, et si les caractéristiques de la dérive dépendent de la concentration, la correction de la dérive doit être intégrée à l'étalonnage. Ce sujet ne relève pas du domaine d'application de la présente Norme internationale.

### 4.2 Contrôle de stabilité

#### 4.2.1 Considérations générales

Un mélange de contrôle de la dérive, fonction du type des gaz pour lesquels le mode opératoire d'analyse est utilisé, est nécessaire. La composition du mélange doit être stable, mais il n'est pas nécessaire d'établir à l'avance avec une grande précision la concentration des analytes spécifiés utilisés pour le contrôle de stabilité.

Il convient d'effectuer une analyse du mélange de contrôle de la dérive avec chaque lot d'échantillons. Sa composition ne varie pas et les résultats de cette analyse peuvent par conséquent être utilisés comme une indication pour déterminer si le mode opératoire ne fonctionne plus de manière satisfaisante ou si un réétalonnage de l'instrument est nécessaire, ou les deux.

La stabilité peut être contrôlée en utilisant soit les données de concentration ou les données de réponse correspondantes.

#### 4.2.2 Utilisation des cartes de contrôle de Shewhart

Avant la première utilisation, le mélange de contrôle de la dérive est analysé au moins dix fois afin de pouvoir calculer les données de fidélité. Pour chaque analyte spécifié dans le mélange de contrôle de la dérive, la concentration moyenne (ou réponse) et son écart-type sont calculés. Si l'écart-type intra-jour est inférieur à l'écart-type inter-jours, les données de fidélité doivent être recueillies une fois par jour pendant 10 jours.

Pour chaque analyte spécifié dans le mélange de contrôle de la dérive, une carte de contrôle est élaborée avec des points marqués sur l'axe des ordonnées représentant

- a) la concentration moyenne (ou réponse),
- b) la moyenne  $\pm 1$  écart-type,
- c) la moyenne  $\pm 2$  écarts-types (limites d'avertissement), et
- d) la moyenne  $\pm 3$  écarts-types (limites d'action).

Les lignes parallèles à l'axe des abscisses sont tracées à partir de ces points. À chaque analyse du mélange de contrôle de la dérive, la valeur est tracée en utilisant l'axe des abscisses comme échelle de temps. Au fur et à mesure de la disponibilité des informations, les moyennes et les écarts-types peuvent être actualisés. Cela suppose que le système d'analyse est resté stable. Les données qui indiquent clairement certains défauts ne doivent pas être utilisées pour réviser les limites de contrôle.

Les valeurs tracées à partir de l'analyse du gaz de contrôle sont comparées à la valeur moyenne et aux  $\pm 1$ ,  $\pm 2$  et  $\pm 3$  lignes d'écart-type. Il est supposé que la composition du mélange de contrôle de la dérive est stable et que les résultats d'analyse correspondants suivent la loi normale. Si cela est vrai, pendant que le système se comporte normalement, tout résultat individuel pour les constituants du mélange de contrôle de la dérive peut s'écarter des limites d'avertissement dans 1 cas sur 20. Cela signifie que si les résultats s'écartent des limites d'avertissement plus qu'occasionnellement, il peut s'agir d'une indication de l'existence d'une tendance systématique des résultats à être trop élevés (ou trop bas), ou de l'augmentation de l'erreur aléatoire de mesure du constituant considéré. Dans le même ordre d'idée, les résultats individuels peuvent s'écarter des limites d'action dans 3 cas sur 1 000.

L'ISO 8258 <sup>[6]</sup> présente les essais suivants qui peuvent être utilisés pour indiquer la présence d'une variation:

- un point excédant  $\pm 3$  écarts-types;
- neuf points dans une rangée d'un côté de la moyenne;
- six points dans une rangée en croissance ou en décroissance continue;
- quatorze points dans une rangée alternant du haut vers le bas;
- deux sur trois points dans une rangée excédant  $+2$  écarts-types ou  $-2$  écarts-types;
- quatre sur cinq points dans une rangée excédant  $+1$  écart-type ou  $-1$  écart-type;
- quinze points dans une rangée au-dessus et au-dessous de la moyenne, mais n'excédant pas  $\pm 1$  écart-type;
- huit points dans une rangée au-dessus et au-dessous de la moyenne, mais tous excédant  $\pm 1$  écart-type.

Si l'un de ces essais indique la présence d'une variation, cela doit être diagnostiqué et corrigé. Si cette investigation indique qu'il n'existe aucun défaut du mode opératoire de mesure, le réétalonnage de l'instrument est nécessaire.

**4.2.3 Test statistique de tendance**

En variante au contrôle de la croissance ou de la décroissance monotone, les données de contrôle de la dérive peuvent faire l'objet d'une investigation en termes de tendance en utilisant un test statistique basé sur des différences successives. Étant donné une série chronologique de données de contrôle de la dérive  $x_1, x_2, \dots, x_N$  avec une valeur moyenne  $\langle x \rangle$ , le carré moyen des différences successives  $\Delta^2$  est déterminé conformément à

$$\Delta^2 = \left[ (x_1 - x_2)^2 + (x_2 - x_3)^2 + \dots + (x_{N-1} - x_N)^2 \right] / (N - 1) \tag{1}$$

Cette grandeur est comparée à la variance  $s^2$  donnée par

$$s^2 = \left[ (x_1 - \langle x \rangle)^2 + (x_2 - \langle x \rangle)^2 + \dots + (x_N - \langle x \rangle)^2 \right] / (N - 1) \tag{2}$$

Si des valeurs successives dans la série sont indépendantes (et en outre à loi normale),  $\Delta^2 \approx 2 s^2$ . Dans le cas d'une tendance,  $\Delta^2 < 2 s^2$  car les valeurs successives sont plus proches de ce qui est prévu pour les valeurs obtenues de manière aléatoire d'une loi normale.

Pour un test de signification, la variable à tester  $\Delta^2/s^2$  est comparée à la valeur critique pour la longueur spécifiée  $N$  de la série en cours d'investigation et le niveau de signification spécifié. Les valeurs de la variable à tester inférieures à la valeur critique indiquent une tendance significative. Dans la présente Norme internationale, un niveau de signification de 95 % ou de 99 % est recommandé. Les valeurs critiques pour ces niveaux de signification sont données dans le Tableau A.1, Annexe A.

**EXEMPLE** Soit une série de données de contrôle de la dérive (monoxyde de carbone dans de l'azote, exprimé en mmol/mol): 1,28; 1,30; 1,30; 1,28; 1,26; 1,24; 1,27; 1,27; 1,24; 1,26. Pour ces données, le carré moyen des différences successives  $\Delta^2$  est  $38 \times 10^{-4}/9$ , alors que la variance  $s^2$  est  $40 \times 10^{-4}/9$ . Ainsi la variable à tester  $\Delta^2/s^2$  prend la valeur de 0,95. Pour  $N = 10$ , la valeur critique est de 0,751 8 pour un niveau de signification de 99 % et de 1,062 3 pour un niveau de signification de 95 %. Par conséquent, selon les hypothèses d'indépendance et de normalité, les données de contrôle de la dérive présentent une tendance significative au niveau de 95 %, alors que la tendance n'est pas significative au niveau de 99 %.

Soit à présent la série de données modifiées générée par l'échange de la troisième et de la neuvième donnée: 1,28; 1,30; 1,24; 1,28; 1,26; 1,24; 1,27; 1,27; 1,30; 1,26. Pour ces données, le carré moyen des différences successives  $\Delta^2$  est désormais de  $98 \times 10^{-4}/9$ , alors que la variance  $s^2$  est toujours de  $40 \times 10^{-4}/9$ . Ainsi la variable à tester  $\Delta^2/s^2$  prend une valeur de 2,45, ce qui signifie que la série de données modifiées ne présente pas d'indication de dérive, pour les hypothèses ci-dessus.

Pour le contrôle de stabilité basé sur des mesures régulières de contrôle de la dérive, une fenêtre mobile comprenant 10 à 20 données est recommandée.

Si l'un de ces essais indique la présence d'une variation, cela doit être diagnostiqué et corrigé. Si cette investigation indique qu'il n'existe pas de défaut du mode opératoire de mesure, il est nécessaire de réétalonner l'instrument de mesure.

**4.3 Correction de dérive**

**4.3.1 Considérations générales**

Le présent article spécifie une méthode générale de post-traitement des données analytiques pour corriger la dérive instrumentale. À cet effet, un système d'analyse est traité comme une «boîte noire». Dans ce cas, la donnée d'entrée est la valeur du mesurande, c'est-à-dire la concentration (vraie) de l'analyte considéré dans l'échantillon analysé, et la donnée de sortie est la valeur mesurée de cette concentration d'analyte.

Le présent article s'applique aux méthodes absolues, c'est-à-dire les méthodes d'analyse pour lesquelles la concentration d'analyte est déterminée directement ou les méthodes relatives pour lesquelles la relation entre la réponse mesurée et la concentration d'analyte est connue. Il s'applique également aux méthodes de comparaison, c'est-à-dire les méthodes d'analyse pour lesquelles la relation entre la réponse mesurée et la concentration d'analyte est déterminée empiriquement par étalonnage.

Deux mélanges de correction de la dérive, qui sont typiques des gaz pour lesquels le mode opératoire d'analyse est utilisé, sont nécessaires. Chaque analyte à déterminer par le mode opératoire doit être présent dans les deux mélanges, à différents niveaux encadrant une plage de concentrations appropriée. La composition des mélanges doit être stable, et la concentration des analytes utilisés pour l'investigation de la dérive doit être connue avec une incertitude spécifiée.

Les paragraphes 4.3.2 et 4.3.3 spécifient deux méthodes complémentaires, basées respectivement sur une modélisation de dérive additive et multiplicative. En règle générale, une seule ou aucune de ces méthodes ne fonctionne. Si dans un cas particulier les deux méthodes fonctionnent, il convient d'utiliser celle ayant la meilleure performance, c'est-à-dire avec l'incertitude de correction la plus faible.

NOTE 1 Pour une méthode de comparaison analytique, la correction de la dérive est parfois mieux réalisée en utilisant les réponses mesurées au lieu des concentrations d'analyte.

NOTE 2 L'utilisation des mélanges de gaz de référence pour le contrôle de la dérive présente l'avantage de fournir une correction de la dérive «absolue», c'est-à-dire par rapport aux valeurs de référence de la concentration d'analyte. En variante, des mélanges de gaz moins bien caractérisés peuvent être utilisés pour la correction de la dérive par rapport aux concentrations d'analyte mesurées à un temps spécifié  $t_0$ . La dernière méthode nécessiterait, en outre, une preuve de stabilité des mélanges de contrôle de la dérive. En second lieu, le biais des concentrations mesurées à  $t_0$  devrait être examiné à une étape ultérieure.

#### 4.3.2 Correction de dérive additive

Dans le présent paragraphe, la dérive instrumentale est présentée comme un biais additif conformément à l'Équation (3):

$$x(t) = x + \delta(x, t) \quad (3)$$

ISO 15796:2005  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a9a1105-fe11-470a-8abb-e0ba03ebd79d/iso-15796-2005>

où

$x(t)$  est la concentration mesurée de l'analyte considéré au temps  $t$ ,

$x$  est la concentration vraie de l'analyte,

$\delta(x, t)$  est le biais au niveau  $x$  de l'analyte dû à la dérive au temps  $t$ .

Si, pour un analyte donné, il convient que ce biais soit le même pour les différents niveaux de concentration d'analyte, il peut être corrigé en déterminant le biais obtenu sur un échantillon de concentration connue de l'analyte en fonction du temps, et en soustrayant le biais applicable des résultats obtenus sur d'autres échantillons.

À cette fin, les concentrations des deux mélanges (appelés A et B) telles que spécifiées ci-dessus sont mesurées régulièrement, et la série chronologique des résultats est consignée. Pour l'analyte donné, ils sont  $x_{A1}, x_{A2}, \dots, x_{AN}$  et  $x_{B1}, x_{B2}, \dots, x_{BN}$ . Les deux séries chronologiques sont lissées par interpolation ou régression, produisant deux courbes (ou fonctions)  $x_A(t)$  et  $x_B(t)$ . Étant donné le biais de concentration invariant additif pour cet analyte, il convient que ces courbes soient parallèles, avec une distance  $x_A(t) - x_B(t) = x_{A,ref} - x_{B,ref}$  où  $x_{A,ref}$  et  $x_{B,ref}$  sont les valeurs de référence données pour les mélanges A et B.

Si cela est vrai (dans les limites de la variabilité expérimentale), les différences  $x_{Ai} - x_{A,ref}$  et  $x_{Bi} - x_{B,ref}$  sont regroupées et la série chronologique composée est lissée, donnant une courbe (ou une fonction)  $\delta(t)$ . Cette courbe est ensuite utilisée pour corriger le résultat obtenu sur un autre mélange M à un temps  $t$  dans les limites de la période couverte conformément à

$$x_M = x_M(t) - \delta(t) \quad (4)$$