
**Produits pétroliers — Détermination
et application des valeurs de fidélité
relatives aux méthodes d'essai**

*Petroleum products — Determination and application of precision data
in relation to methods of test*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4259:2006](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a38ba14b-87fe-4d06-b946-08eb27534f1c/iso-4259-2006)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a38ba14b-87fe-4d06-b946-08eb27534f1c/iso-4259-2006>



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 4259:2006](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a38ba14b-87fe-4d06-b946-08eb27534f1c/iso-4259-2006)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a38ba14b-87fe-4d06-b946-08eb27534f1c/iso-4259-2006>

© ISO 2006

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
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	v
Introduction.....	vi
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Étapes de l'organisation d'un programme d'essai interlaboratoires pour la détermination de la fidélité d'une méthode d'essai	4
4.1 Généralités	4
4.2 Préparation d'un projet de méthode d'essai	5
4.3 Organisation d'un programme pilote avec au moins deux laboratoires	5
4.4 Organisation d'un programme interlaboratoires	5
4.5 Exécution du programme interlaboratoires	6
5 Examen des résultats de l'essai interlaboratoires du point de vue de l'uniformité et des valeurs aberrantes	6
5.1 Généralités	6
5.2 Transformation des données	7
5.3 Recherche des valeurs aberrantes	8
5.4 Rejet de tous les résultats concernant un échantillon	11
5.5 Estimation des valeurs manquantes ou rejetées	13
5.6 Test de rejet des résultats d'un laboratoire aberrant	14
5.7 Confirmation de la transformation sélectionnée	15
6 Analyse de la variance, calcul et expression des estimations de fidélité	15
6.1 Généralités	15
6.2 Analyse de la variance	15
6.3 Espérance des carrés moyens et calcul des estimations de fidélité	18
6.4 Expression de l'estimation de la fidélité dans une méthode d'essai	21
7 Signification de la répétabilité (r) et de la reproductibilité (R)	22
7.1 Généralités	22
7.2 Répétabilité, r	22
7.3 Reproductibilité, R	23
8 Spécifications	25
8.1 But des spécifications	25
8.2 Établissement des limites de spécifications en liaison avec la fidélité	25
9 Contrôle de qualité et spécifications	26
9.1 Généralités	26
9.2 Marge de contrôle du fournisseur	26
9.3 Marge de contrôle du réceptionnaire	27
10 Règles de conformité et de non-conformité, en cas de désaccord	27
Annexe A (normative) Détermination du nombre d'échantillons requis	29
Annexe B (informative) Établissement de l'équation de calcul du nombre d'échantillons requis	31
Annexe C (normative) Notation et essais	33
Annexe D (normative) Exemples de résultats d'essais pour la détermination de l'indice de brome et tableaux statistiques	38
Annexe E (normative) Types de dépendance et transformations correspondantes	47

Annexe F (normative) Analyse de régression linéaire pondérée	51
Annexe G (normative) Règles d'arrondissement des résultats	58
Annexe H (informative) Explication des équations données dans l'Article 7	59
Annexe I (informative) Spécifications relatives à un degré spécifié de caractère critique	61
Bibliographie	64

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4259:2006](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a38ba14b-87fe-4d06-b946-08eb27534ffc/iso-4259-2006)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a38ba14b-87fe-4d06-b946-08eb27534ffc/iso-4259-2006>

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 4259 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 4259:1992), dont les Articles 1, 5, 7, C.7, E.2 et F.3 et les paragraphes 4.2, 5.2, 6.3.2, 6.3.3.1, 6.3.3.3, 6.4, 8.2, 10.2, 10.4 et 10.5 ont fait l'objet d'une révision technique. Elle incorpore également le Rectificatif technique ISO 4259:1992/Cor.1:1993.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a38ba14b-87fe-4d06-b946-08eb27534f1c/iso-4259-2006>

Introduction

Pour les besoins de contrôle de qualité et pour vérifier leur conformité aux spécifications, les caractéristiques des produits pétroliers commerciaux sont contrôlées au moyen de méthodes d'essai normalisées de laboratoires. Deux ou plusieurs déterminations de la même caractéristique d'un échantillon donné, selon une méthode d'essai donnée, ne donnent généralement pas exactement le même résultat. Il est donc nécessaire de tenir compte correctement de ce fait, en parvenant à des estimations fondées sur les statistiques de la fidélité d'une méthode, qui constituent une mesure objective du degré de concordance attendu entre deux ou plusieurs résultats obtenus dans des conditions données.

L'ISO 4259 fait référence à l'ISO 3534-2^[11], qui donne une définition différente de la valeur vraie (voir 3.26). L'ISO 4259 fait aussi référence à l'ISO 5725-2, qui est nécessaire pour l'estimation de la fidélité dans des circonstances particulières et inhabituelles (voir 5.2).

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 4259:2006](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a38ba14b-87fe-4d06-b946-08eb27534f1c/iso-4259-2006)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a38ba14b-87fe-4d06-b946-08eb27534f1c/iso-4259-2006>

Produits pétroliers — Détermination et application des valeurs de fidélité relatives aux méthodes d'essai

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale traite du calcul des estimations de fidélité et de leur application aux spécifications. En particulier, elle contient les définitions des termes statistiques concernés (Article 3), les procédures à suivre dans l'organisation d'un programme d'essai interlaboratoires destiné à déterminer la fidélité d'une méthode d'essai (Article 4), la méthode de calcul de la fidélité à partir des résultats d'un tel programme (Article 5 et Article 6) et la procédure à suivre dans l'interprétation des résultats de laboratoires, à la lumière de la fidélité des méthodes de test et des limites fixées dans les spécifications (Articles 7 à 10).

Les procédures de la présente Norme internationale ont été conçues spécifiquement pour les produits pétroliers et leurs produits connexes, qui sont normalement homogènes. Cependant, on reconnaît que les procédures décrites dans la présente Norme internationale peuvent aussi s'appliquer à d'autres types de produits homogènes. Des contrôles attentifs s'avèrent nécessaires avant d'appliquer la présente Norme internationale à des produits pour lesquels la présomption d'homogénéité peut être mise en question.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 5725-2:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée*

3 Termes et définitions

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

3.1

analyse de variance

technique qui permet de décomposer la variance totale d'une méthode en ses différents facteurs composants

3.2

variance interlaboratoires

élément de la variance totale dû aux différences entre les valeurs moyennes des différents laboratoires

NOTE 1 Lorsque des résultats obtenus par plus d'un laboratoires sont comparés, la dispersion est normalement plus importante que lorsque le même nombre d'essais est effectué par un seul laboratoires, et il y a des écarts entre les moyennes obtenues par les différents laboratoires. Ces écarts donnent lieu à la variance interlaboratoires.

NOTE 2 Il existe une définition correspondante pour la variance entre opérateurs.

NOTE 3 Le terme «interlaboratoires» est souvent abrégé en «laboratoires» lorsqu'il est utilisé pour qualifier des paramètres représentatifs de la dispersion de la population de résultats, par exemple sous forme de «variance de laboratoires».

3.3

biais

différence entre la valeur vraie (associée à la méthode d'essai) et la valeur connue, lorsque celle-ci est disponible

NOTE Pour une définition de la valeur vraie et de la valeur connue, voir 3.26 et 3.8, respectivement.

3.4

codage aveugle

attribution d'un numéro différent pour chaque échantillon, afin qu'aucune autre identification ou information sur les échantillons ne soit donnée à l'opérateur

3.5

échantillon de contrôle

échantillon prélevé au lieu où le produit est échangé, c'est-à-dire où la responsabilité de la qualité du produit passe du fournisseur au réceptionnaire

3.6

degrés de liberté

diviseur utilisé dans le calcul de la variance; une unité de moins que le nombre de résultats indépendants

NOTE La définition n'est strictement applicable que dans les cas les plus simples. Des définitions plus complètes sont en dehors de l'objet de la présente Norme internationale.

3.7

détermination

exécution de la série d'opérations spécifiées dans la méthode d'essai et permettant d'obtenir une seule valeur

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

3.8

valeur connue

valeur quantitative réelle découlant de la préparation de l'échantillon

ISO 4259:2006
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a38ba14b-87fe-4d06-b946-08eb37534f1c/iso-4259-2006>

NOTE La valeur connue n'existe pas toujours, par exemple dans le cas d'essais empiriques tels que la détermination du point d'éclair.

3.9

moyenne

moyenne arithmétique

pour une série donnée de résultats, somme des résultats divisée par leur nombre

3.10

moyenne des carrés

somme des carrés divisée par le nombre de degrés de liberté

3.11

distribution normale

distribution de probabilité d'une variable aléatoire continue x , telle que si x est un nombre réel quelconque, la densité de probabilité est:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right)^2 \right], -\infty < x < \infty \quad (1)$$

NOTE μ est la valeur vraie et σ est l'écart-type de la distribution normale ($\sigma > 0$).

3.12

opérateur

personne qui effectue normalement et régulièrement un essai particulier

3.13**valeur aberrante**

résultat dont la valeur est suffisamment éloignée des autres résultats pour qu'il ne soit pas considéré comme faisant partie de l'ensemble des résultats

3.14**fidélité**

étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises sur des produits identiques et dans des conditions déterminées

NOTE Le procédé est d'autant plus fidèle que la partie aléatoire des erreurs expérimentales qui affectent les résultats est moindre.

3.15**erreur aléatoire**

possibilité d'erreur dans tout essai en dépit du meilleur contrôle possible des variables

3.16**réceptionnaire**

toute personne physique ou morale qui reçoit ou accepte le produit livré par le fournisseur

3.17**répétabilité**

(qualitativement) étroitesse de l'accord entre des résultats indépendants obtenus dans l'exécution normale et correcte de la même méthode sur un produit identique soumis à l'essai, dans les mêmes conditions (même opérateur, même appareillage, mêmes laboratoires et courts intervalles de temps)

NOTE Les paramètres représentatifs de la dispersion de la population qui peut être associée au résultat sont qualifiés du terme répétabilité, par exemple écart-type de répétabilité ou variance de répétabilité. Il convient de ne pas confondre le terme «répétabilité» avec le terme «entre répétitions» ou «répétitions» lorsqu'il est utilisé de cette manière (voir 3.19). La répétabilité se réfère à l'état de variabilité aléatoire minimale des résultats. Le temps pendant lequel des résultats répétés doivent être obtenus sera donc suffisamment court pour exclure les erreurs qui dépendent du temps, par exemple les erreurs dues à l'ambiance et à l'étalonnage.

3.18**répétabilité**

(quantitativement) valeur égale ou au dessous de laquelle la différence absolue entre deux résultats individuels obtenus dans les conditions spécifiées est attendue, pour une probabilité de 95 %

NOTE Pour des détails sur les conditions spécifiées, voir 3.17.

3.19**répétition**

exécution d'une méthode d'essai plus d'une fois pour améliorer la fidélité et obtenir une meilleure estimation de l'erreur de détermination

NOTE Il convient de distinguer une répétition d'une redétermination dans la mesure où le premier terme implique que les essais sont effectués à un seul endroit et, autant que possible, sur une seule période de temps. Les paramètres représentatifs de la dispersion de la population qui peuvent être associés avec des expériences répétées sont qualifiés du terme «entre répétitions» ou, sous une forme abrégée, de «répétitions», par exemple «écart-type des répétitions».

3.20**reproductibilité**

(qualitativement) étroitesse de l'accord entre des résultats individuels obtenus dans l'exécution normale et correcte de la même méthode sur un produit identique soumis à l'essai, mais dans des conditions différentes (opérateurs différents, appareillages différents et laboratoires différents)

NOTE Les paramètres représentatifs de la dispersion de la population qui peuvent être associés aux résultats sont qualifiés du terme «reproductibilité», par exemple écart-type de reproductibilité ou variance de reproductibilité

3.21

reproductibilité

(quantitativement) valeur à laquelle la différence absolue entre deux résultats individuels sur un produit identique obtenus par des opérateurs différents dans des laboratoires différents, en utilisant la méthode d'essai normalisée, doit rester égale ou inférieure, pour une probabilité spécifiée de 95 %

3.22

résultat

valeur finale obtenue en suivant le mode opératoire complet de la méthode d'essai, cette valeur pouvant être obtenue au moyen d'une seule ou de plusieurs déterminations suivant les instructions de la méthode

NOTE Il est admis que le résultat est arrondi conformément à la procédure spécifiée dans l'Annexe G.

3.23

écart-type

mesure de la dispersion d'une série de résultats autour de leur moyenne, égale à la racine carrée positive de la variance et estimée par la racine carrée positive de la moyenne des carrés

3.24

somme des carrés

somme des carrés de la différence entre une série de résultats et leur moyenne

3.25

fournisseur

toute personne physique ou morale responsable de la qualité d'un produit juste avant qu'il ne soit pris en charge par le réceptionnaire

iTeh STANDARD PREVIEW

3.26

valeur vraie

pour les besoins pratiques, valeur vers laquelle tend la moyenne des résultats individuels obtenus par n laboratoires, lorsque n tend vers l'infini

(standards.iteh.ai)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a38ba14b-87fe-4d06-b946-08eb27534f1c/iso-4259-2006>

NOTE 1 Une valeur vraie ainsi définie est associée à chaque méthode d'essai particulière.

NOTE 2 Une définition différente et idéalisée est donnée dans l'ISO 3534-2 [11].

3.27

variance

moyenne des carrés de l'écart d'une variable aléatoire par rapport à sa moyenne, estimée par la moyenne des carrés

4 Étapes de l'organisation d'un programme d'essai interlaboratoires pour la détermination de la fidélité d'une méthode d'essai

4.1 Généralités

Les étapes de l'organisation d'un programme d'essai interlaboratoires sont les suivantes:

- a) préparation d'un projet de méthode d'essai;
- b) organisation d'un programme pilote avec au moins deux laboratoires;
- c) organisation du programme interlaboratoires;
- d) exécution du programme interlaboratoires.

Les quatre étapes sont décrites successivement de 4.2 à 4.5.

4.2 Préparation d'un projet de méthode d'essai

Celui-ci doit contenir tous les détails nécessaires pour l'exécution de l'essai et l'expression des résultats. Toute condition susceptible d'avoir une influence sur les résultats doit être spécifiée.

À ce stade, seul le titre de l'article relatif à la fidélité est inclus dans le projet de méthode d'essai. Il est recommandé que la limite inférieure du domaine d'application de la méthode d'essai ne soit pas inférieure à la plus petite valeur testée dans le programme interlaboratoires et soit au moins plus grand de $2R$ au plus petit résultat qui puisse être déterminé (voir 8.2), R étant l'estimation de la reproductibilité. De la même manière, il est recommandé que la limite supérieure du domaine d'application de la méthode d'essai n'excède pas la valeur maximale testée au cours du programme interlaboratoires et soit au moins supérieure de $2R$ au résultat le plus élevé que l'on puisse atteindre.

4.3 Organisation d'un programme pilote avec au moins deux laboratoires

Un programme pilote est nécessaire pour les raisons suivantes:

- a) pour vérifier les détails de l'exécution de l'essai;
- b) pour déterminer dans quelle mesure les opérateurs peuvent observer correctement les instructions de la méthode;
- c) pour contrôler les instructions concernant les échantillons;
- d) pour estimer grossièrement la fidélité de l'essai.

Au moins deux échantillons sont nécessaires, couvrant la plage de résultats pour laquelle la méthode d'essai est conçue. Cependant, au moins douze combinaisons laboratoires/échantillon doivent être incluses. Chaque échantillon est essayé deux fois par chaque laboratoire dans les conditions de répétabilité. Si des omissions ou des imprécisions dans le projet de méthode d'essai sont révélées, elles doivent alors être corrigées. Les résultats doivent être analysés sous l'angle du biais et de la fidélité: si l'un ou l'autre paraît trop important, des modifications à la méthode d'essai doivent être envisagées.

4.4 Organisation d'un programme interlaboratoires

Celui-ci doit recueillir la participation d'au moins cinq laboratoires, mais il est préférable de dépasser ce nombre pour réduire le nombre d'échantillons requis.

Le nombre d'échantillons doit être suffisant pour couvrir la plage de la propriété mesurée et rendre sûres les estimations de fidélité. Si une quelconque variation de la fidélité avec le niveau des résultats est observée dans le programme pilote, il devient nécessaire d'utiliser au moins cinq échantillons dans le programme interlaboratoires. Dans tous les cas, il est nécessaire d'obtenir au moins 30 degrés de liberté pour la répétabilité et la reproductibilité. Pour la répétabilité, cela signifie un total de 30 paires de résultats dans le programme.

Pour la reproductibilité, le Tableau A.1 donne le nombre minimal d'échantillons requis en fonction de L , P et Q , où L est le nombre de laboratoires participants et P et Q sont les rapports des estimations des composantes de variance obtenues dans le programme pilote. Spécifiquement, P est le rapport de la composante interaction à la composante répétitions et Q est le rapport de la composante laboratoires à la composante répétitions. L'Annexe B donne le calcul de la formule utilisée. Si Q est beaucoup plus grand que P , les 30 degrés de liberté ne peuvent être atteints; les entrées vides dans le Tableau A.1 correspondent à cette situation ou à une situation proche (c'est-à-dire lorsque plus de 20 échantillons sont nécessaires). Dans ces cas, il y a vraisemblablement un biais significatif entre laboratoires.

4.5 Exécution du programme interlaboratoires

Une personne doit être responsable du programme entier, depuis la distribution des textes de la méthode d'essai et des échantillons jusqu'à l'évaluation finale des résultats. Elle doit bien connaître la méthode d'essai, mais ne doit pas prendre part personnellement aux essais.

Le texte de la méthode d'essai doit être diffusé à tous les laboratoires pour leur permettre de soulever d'éventuelles questions avant le début des essais. Si un laboratoire désire pratiquer la méthode à l'avance, cela doit être fait sur des échantillons autres que ceux utilisés dans le programme.

Les échantillons doivent être réunis, divisés et distribués par l'organisateur, qui doit également conserver une réserve de chaque échantillon pour les cas urgents. Il est de la plus haute importance que les parties fractionnées pour chaque laboratoire soient homogènes. Celles-ci doivent être codées avant la distribution, et les informations suivantes doivent accompagner leur envoi.

- a) La méthode (ou le projet de méthode) choisie pour les essais.
- b) Les instructions pour la manipulation et le stockage des échantillons.
- c) L'ordre dans lequel les échantillons doivent être soumis à l'essai (un ordre aléatoire différent pour chaque laboratoire).
- d) L'indication que deux résultats doivent être obtenus consécutivement sur chaque échantillon, par le même opérateur avec le même appareillage. Pour des raisons statistiques, il est impératif que les deux résultats soient obtenus indépendamment l'un de l'autre, c'est-à-dire que le second résultat ne soit pas influencé par la connaissance du premier. Si cela est considéré comme impossible à atteindre par l'opérateur concerné, les paires de résultats doivent être dans ce cas obtenues à l'aveugle, mais en s'assurant que les essais sont exécutés sur une période de temps courte.
- e) La période durant laquelle des résultats répétés doivent être obtenus et la période durant laquelle tous les échantillons doivent être soumis à l'essai.
- f) Un formulaire en blanc pour le report des résultats. Pour chaque échantillon, il doit être prévu la date de l'essai, les deux résultats et toute circonstance inhabituelle. Le degré d'exactitude pour l'expression des résultats doit être spécifié.
- g) L'indication que l'essai doit être exécuté dans des conditions normales, par des opérateurs ayant une bonne expérience mais pas de connaissances particulières; et que la durée de l'essai doit être conforme à ce qui se fait normalement.

Les opérateurs du programme pilote peuvent prendre part au programme interlaboratoires. Si le surcroît d'expérience qu'ils ont acquis lors de l'essai de quelques échantillons supplémentaires produit un effet notable, cela devrait servir d'avertissement sur le fait que la méthode d'essais n'est pas satisfaisante. Ils doivent être identifiés dans le compte rendu des résultats de sorte que tout effet puisse être noté.

5 Examen des résultats de l'essai interlaboratoires du point de vue de l'uniformité et des valeurs aberrantes

5.1 Généralités

Les paragraphes 5.2 à 5.7 spécifient les procédures d'examen des résultats exprimés dans un essai circulaire organisé dans un but statistique (voir l'Article 4) pour:

- a) établir l'indépendance ou la dépendance de la fidélité et le niveau des résultats;
- b) établir l'uniformité de la fidélité d'un laboratoire à un autre;
- c) détecter la présence de valeurs aberrantes.

Les procédures sont décrites en termes mathématiques basés sur la notation de l'Annexe C et illustrées par des références aux données de l'exemple (calcul de l'indice de brome) exposé dans l'Annexe D.

De 5.2 à 5.7 (et dans l'Article 6), les procédures à employer sont d'abord spécifiées, puis illustrées par un exemple en utilisant les résultats donnés dans l'Annexe D.

Il est supposé, dans la suite du présent article, que tous les résultats soit appartiennent à une distribution normale unique, soit sont susceptibles d'être transformés en une telle distribution (voir 5.2). Les autres cas (qui sont rares) nécessitent un traitement différent qui n'est pas dans l'objet de la présente Norme internationale. Se reporter à la Référence [8] en Bibliographie pour l'essai statistique de normalité.

Bien que les procédures illustrées ici soient sous une forme permettant le calcul manuel, il est fortement recommandé d'utiliser un calculateur électronique pour stocker et analyser les résultats des essais interlaboratoires sur la base des procédures de la présente Norme internationale (voir [9] par exemple).

5.2 Transformation des données

5.2.1 Généralités

Dans de nombreuses méthodes d'essai, la fidélité dépend du niveau du résultat de l'essai, en sorte que la dispersion des résultats diffère d'un échantillon à un autre. La méthode d'analyse décrite dans la présente Norme internationale suppose qu'il n'en est pas ainsi, et la situation est corrigée, si nécessaire, par une transformation.

Les écarts-types D_j des laboratoires et les écarts-types d_j des répétitions pour l'échantillon j (voir l'Annexe C) sont calculés et reportés dans des graphiques différents par rapport aux moyennes m_j des échantillons. Si les courbes ainsi obtenues correspondent approximativement à deux droites parallèles à l'axe m , il n'est pas nécessaire de procéder à une transformation. Mais si les points sont disposés approximativement suivant des courbes de la forme $D = f_1(m)$ et $d = f_2(m)$, une transformation est nécessaire.

Les relations $D = f_1(m)$ et $d = f_2(m)$ ne sont généralement pas identiques. Les procédures statistiques de la présente Norme internationale exigent toutefois que la même transformation soit applicable en même temps à la répétabilité et à la reproductibilité. Pour cette raison, les deux relations sont combinées dans une relation de dépendance unique, $D = f(m)$ (où D inclut à présent d), en introduisant une variable fictive T . Cela tient compte de la différence entre les relations, s'il y en a, et fournit un moyen de tester cette différence (voir F.1).

La relation simple $D = f(m)$ est évaluée au mieux par une analyse de régression linéaire pondérée, même si dans la plupart des cas une régression non pondérée constitue une approximation suffisante. La dérivation des pondérations est décrite dans l'Article F.2 et la procédure de calcul pour l'analyse de régression est décrite dans l'Article F.3. Des formes types de dépendance $D = f(m)$ sont données dans l'Article E.1. Elles sont toutes exprimées en fonction de paramètres de transformation B et B_0 .

L'estimation de B et B_0 et la procédure de transformation qui suit sont résumées dans l'Article E.2. Celui-ci comporte les essais statistiques pour la signification de la régression (c'est-à-dire, savoir si la relation $D = f(m)$ est parallèle à l'axe m) et pour la différence entre les relations de répétabilité et de reproductibilité basées sur une probabilité à 95 %. Si une telle différence est constatée, ou si aucune transformation appropriée n'existe, les procédures alternatives échantillon par échantillon de l'ISO 5725-2 doivent être utilisées. En pareil cas, il n'est pas possible de tester les biais de laboratoires de tous les échantillons (voir 5.6) ni d'évaluer la composante d'interaction de variance (voir 6.2).

S'il apparaît, avec une probabilité de 95 %, qu'il existe une régression significative de la forme $D = f(m)$, la transformation adéquate $y = F(x)$, où x est le résultat noté, est donnée par la formule:

$$F(x) = K \int \frac{dx}{f(x)} \quad (2)$$

où K est une constante. Dans ce cas, tous les résultats doivent être transformés en conséquence et le reste de l'analyse exécuté en fonction des résultats transformés. Des transformations types sont données en E.1.

Le choix d'une transformation est difficile et ne peut faire l'objet de règles formelles. Une assistance statistique qualifiée peut être nécessaire dans certains cas particuliers. La présence de valeurs aberrantes peut influencer le jugement quant au type de transformation nécessaire éventuellement (voir 5.7).

5.2.2 Exemple

Le Tableau 1 reprend les valeurs de *m*, *D* et *d* pour les huit échantillons de l'exemple donné dans l'Annexe D, exprimé avec trois chiffres significatifs. Les degrés de liberté correspondants sont indiqués entre parenthèses.

Tableau 1

Numéro d'échantillon	3	8	1	4	5	6	2	7
<i>m</i>	0,756	1,22	2,15	3,64	10,9	48,2	65,4	114
<i>D</i>	0,066 9 (14)	0,159 (9)	0,729 (8)	0,211 (11)	0,291 (9)	1,50 (9)	2,22 (9)	2,93 (9)
<i>d</i>	0,050 0 (9)	0,057 2 (9)	0,127 (9)	0,116 (9)	0,094 3 (9)	0,527 (9)	0,818 (9)	0,935 (9)

De l'examen des nombres du Tableau 1, il apparaît qu'à la fois *D* et *d* augmentent avec *m*, mais d'autant moins rapidement que *m* est plus grand. Si l'on reporte ces nombres sur un papier log-log (c'est-à-dire si l'on réalise un graphique de log *D* et log *d* en fonction de log *m*), on constate que les points sont disposés approximativement suivant deux lignes droites (voir Figure F.1). Les calculs donnés comme exemple dans l'Article F.4 montrent que les pentes de ces droites sont les mêmes, leur valeur estimée étant de 0,638. Si l'on tient compte des erreurs d'estimation de ces pentes, on peut admettre qu'il s'agit de droites de pente 2/3.

Par conséquent, la même transformation convient pour la répétabilité et la reproductibilité, et est donnée par la formule:

$$\int x^{-\frac{2}{3}} dx = 3x^{\frac{1}{3}} \tag{3}$$

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a38ba14b-87fe-4d06-b946-08eb27534ffc/iso-4259-2006>
 ISO 4259:2006

Puisqu'on peut négliger le coefficient constant, la transformation se réduit à l'extraction des racines cubiques des résultats obtenus (indices de brome). Cette opération fournit les données transformées figurant dans le Tableau D.2, dans lequel les racines cubiques sont données avec trois décimales.

5.3 Recherche des valeurs aberrantes

5.3.1 Généralités

Les résultats notés ou, si l'on a décidé qu'une transformation était nécessaire, les résultats transformés, doivent être étudiés pour rechercher les valeurs aberrantes. Ce sont des valeurs si différentes des autres qu'il peut être admis qu'elles proviennent d'une quelconque erreur dans l'application de la méthode d'essai ou de l'essai d'un mauvais échantillon. On peut utiliser de nombreux tests d'élimination et faire varier les seuils de signification associés, mais on a constaté que ceux donnés ci-après conviennent à l'objet de la présente Norme internationale. Cette recherche des valeurs aberrantes suppose, dans tous les cas, une distribution normale des erreurs (voir 5.1).

5.3.2 Uniformité de la répétabilité

5.3.2.1 Généralités

Le premier test de recherche des valeurs aberrantes a pour but de détecter un résultat discordant dans une paire de résultats répétés. Ce test^[1] implique le calcul de e_{ij}^2 sur toutes les combinaisons laboratoire/échantillon. On applique ensuite le critère de Cochran au niveau de signification 1 % au rapport de la plus grande de ces e_{ij}^2 valeurs à leur somme (voir l'Article C.5). Si sa valeur dépasse la valeur donnée

dans le Tableau D.3 correspondant à un degré de liberté, n étant le nombre de paires soumises à comparaison, il faut rejeter l'élément de la paire qui est le plus éloigné de la moyenne de l'échantillon et répéter le processus en réduisant n de 1 unité, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de rejet. Dans certains cas, ce test fait «boule de neige» et conduit à une proportion de rejets inacceptable (par exemple plus de 10 %). Si c'est le cas, il faut abandonner ce test de rejet et conserver quelques-uns ou la totalité des résultats rejetés. Une décision arbitraire basée sur un jugement est alors nécessaire.

5.3.2.2 Exemple

Dans le cas de l'exemple donné dans l'Annexe D, les différences absolues entre les résultats répétés transformés, c'est-à-dire entre les paires de nombres du Tableau D.2, en unités de la troisième décimale, figurent dans le Tableau 2.

Tableau 2

Laboratoires	Échantillon							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	42	21	7	13	7	10	8	0
B	23	12	12	0	7	9	3	0
C	0	6	0	0	7	8	4	0
D	14	6	0	13	0	8	9	32
E	65	4	0	0	14	5	7	28
F	23	20	34	29	20	30	43	0
G	62	4	78	0	0	16	18	56
H	44	20	29	44	0	27	4	32
J	0	59	0	40	0	30	26	0

L'écart le plus grand est de 0,078 pour le laboratoires G sur l'échantillon 3. La somme des carrés de tous les écarts est:

$$0,042^2 + 0,021^2 + \dots + 0,026^2 + 0^2 = 0,0439$$

Par suite, le rapport à comparer au critère de Cochran est:

$$\frac{0,078^2}{0,0439} = 0,138$$

Il y a 72 paires et, comme cela ressort du Tableau D.3, le critère pour 80 paires est 0,1709, ce rapport n'est pas significatif.

5.3.3 Uniformité de la reproductibilité

5.3.3.1 Généralités

Les tests suivants de valeurs aberrantes s'attachent à établir l'uniformité de la reproductibilité estimée. Elles ont pour but de déceler soit une paire de résultats discordants obtenus par un laboratoires sur un échantillon particulier, soit un groupe de résultats discordants provenant d'un laboratoires sur tous les échantillons. Dans ces deux cas, on peut utiliser le test de Hawkins^[2].