
**Produits pétroliers et connexes —
Fidélité des méthodes de mesure et de
leurs résultats —**

**Partie 1:
Détermination des valeurs de fidélité
relatives aux méthodes d'essai**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

*Petroleum and related products — Precision of measurement
methods and results —*

Part 1: Determination of precision data in relation to methods of test

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5f3104ae-e597-4544-b4aa-95dafcf05390/iso-4259-1-2017>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4259-1:2017

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5f3104ae-e597-4544-b4aa-95dafcf05390/iso-4259-1-2017>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2017, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

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 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 ILS pilote avec au moins deux laboratoires.....	5
4.4 Organisation de l'ILS.....	5
4.5 Exécution de l'ILS.....	6
5 Traitement statistique des résultats de l'ILS	7
5.1 Recommandation.....	7
5.2 Prévisualisation selon la technique GESD.....	8
5.3 Transformation des données et recherche des valeurs aberrantes.....	9
5.3.1 Généralités.....	9
5.3.2 Identification des valeurs aberrantes après prévisualisation.....	11
5.3.3 Uniformité de la répétabilité.....	11
5.3.4 Uniformité de la reproductibilité.....	11
5.4 Rejet de tous les résultats (de tous les laboratoires) concernant un échantillon.....	11
5.5 Estimation des valeurs manquantes ou rejetées.....	12
5.5.1 L'une des valeurs d'une paire de résultats répétés est manquante ou rejetée.....	12
5.5.2 Les deux valeurs répétées sont manquantes ou rejetées.....	12
5.6 Test de rejet des résultats des laboratoires aberrants.....	13
5.7 Confirmation de la transformation sélectionnée.....	13
5.7.1 Généralités.....	13
5.7.2 Identification du ou des échantillon(s) excessivement influents.....	13
6 Analyse de la variance, calcul et expression des estimations de fidélité	14
6.1 Généralités.....	14
6.2 Analyse de la variance.....	14
6.2.1 Calcul des sommes des carrés pour la somme des carrés de l'interaction laboratoires/échantillons.....	14
6.2.2 Calcul de la somme des carrés pour l'analyse exacte de la variance.....	15
6.2.3 Degrés de liberté.....	15
6.2.4 Carrés moyens et analyse de variance.....	15
6.3 Espérance des carrés moyens et calcul des estimations de fidélité.....	16
6.3.1 Espérance des carrés moyens sans valeurs estimées.....	16
6.3.2 Espérance des carrés moyens lorsqu'il y a des valeurs estimées.....	16
6.3.3 Calcul des estimations de fidélité.....	17
6.4 Expression de l'estimation de la fidélité dans une méthode d'essai.....	19
6.5 Spécification du domaine d'application pour la méthode d'essai.....	20
7 Ratio R/r	20
Annexe A (normative) Détermination du nombre d'échantillons requis	22
Annexe B (informative) Établissement de la formule d'estimation du nombre de laboratoires et d'échantillons requis pour atteindre les 30 degrés de liberté minimum	24
Annexe C (normative) Notation et essais	26
Annexe D (normative) Représentation des procédures utilisant les résultats de l'ILS pour l'indice de brome et les tableaux statistiques de brome	31

Annexe E (normative) Types de dépendance et transformations correspondantes	50
Annexe F (normative) Analyse de régression linéaire pondérée	56
Annexe G (normative) Règles d'arrondissement des résultats	63
Annexe H (normative) Technique GESD pour identifier simultanément plusieurs valeurs aberrantes d'un jeu de donnée	65
Annexe I (informative) Glossaire	74
Bibliographie	78

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4259-1:2017](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5f3104ae-e597-4544-b4aa-95dafcf05390/iso-4259-1-2017)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5f3104ae-e597-4544-b4aa-95dafcf05390/iso-4259-1-2017>

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est attirée 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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: www.iso.org/avant-propos.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et connexes, carburants et lubrifiants d'origine naturelle ou synthétique*.

Cette édition de l'ISO 4259-1 annule et remplace, avec l'ISO 4259-2, l'ISO 4259 qui a fait l'objet d'une révision technique.

Une liste de toutes les parties de la série ISO 4259 se trouve sur le site web de l'ISO.

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 laboratoire. Deux ou plusieurs déterminations de la même caractéristique d'un échantillon donné, selon une méthode d'essai spécifique ou selon des méthodes d'essai différentes qui ont pour objet de mesurer la même caractéristique, ne donneront 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 4259-1 fait référence à l'ISO 3534-2,^[1] qui donne une définition différente de la valeur vraie (voir 3.23). Ce document fait également référence à l'ISO 5725-2. Cette dernière est nécessaire pour l'estimation de la fidélité dans des circonstances particulières et inhabituelles (voir 5.3.1).

Les deux parties de l'ISO 4259 regroupent toutes deux l'établissement d'évaluations de la fidélité et l'application des données de fidélité. Elles combinent les informations de l'ASTM D6300^[2] concernant la détermination d'évaluations de la fidélité et les informations de l'ASTM D3244^[3] pour l'utilisation des données d'essai.

Un glossaire des variables utilisées dans ce document et dans l'ISO 4259-2 est inclus dans l'[Annexe I](#) de ce document.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 4259-1:2017](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5f3104ae-e597-4544-b4aa-95dafcf05390/iso-4259-1-2017>

Produits pétroliers et connexes — Fidélité des méthodes de mesure et de leurs résultats —

Partie 1: Détermination des valeurs de fidélité relatives aux méthodes d'essai

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie la méthodologie pour la conception d'un essai interlaboratoires (ILS) et pour le calcul des estimations de fidélité d'une méthode d'essai spécifiée par cet ILS. En particulier, il définit les termes statistiques concernés ([Article 3](#)), les procédures à suivre dans l'organisation d'un ILS destiné à déterminer la fidélité d'une méthode d'essai ([Article 4](#)) et la méthode de calcul de la fidélité à partir des résultats d'un tel ILS ([Articles 5 et 6](#)).

Les procédures du présent document ont été conçues spécifiquement pour les produits pétroliers et leurs produits connexes qui sont normalement considérés homogènes. Les procédures décrites dans le présent document peuvent cependant aussi s'appliquer à d'autres types de produits homogènes. Il est nécessaire de procéder à des contrôles attentifs avant d'appliquer ce document à des produits pour lesquels la présomption d'homogénéité peut être mise en question.

2 Références normatives

ISO 4259-1:2017

Le document suivant est mentionné afin que la totalité ou une partie de son contenu constitue des exigences de ce 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, *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.

L'ISO et la CEI tiennent à jour des bases de données terminologiques pour la normalisation aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

3.1

analyse de variance

ANOVA

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

3.2 valeur de référence acceptée ARV

valeur de référence convenue pour une propriété spécifique d'un produit déterminé en suivant une méthode et un protocole de référence acceptés, c'est-à-dire provenant d'un ILS

3.3 variance «interlaboratoires»

constituant d'une variance totale attribuable à la différence entre les moyennes des différents laboratoires

Note 1 à l'article: Lorsque des résultats obtenus par plus d'un laboratoire sont comparés, la dispersion est normalement plus importante que lorsque le même nombre d'essais est effectué par un seul laboratoire, et il y a des écarts entre les moyennes obtenues par les différents laboratoires. Ces écarts donnent lieu à la variance «interlaboratoire» qui est l'élément de la variance totale dû aux différences entre les moyennes des différents laboratoires.

Note 2 à l'article: Il existe une définition correspondante pour la variance entre opérateurs)

Note 3 à l'article: Le terme «interlaboratoire» est souvent abrégé en «laboratoire» lorsqu'il est utilisé pour qualifier des paramètres représentatifs de la dispersion de la population de résultats, par exemple sous forme de «variance de laboratoire».

3.4 biais

(d'une méthode d'essai) différence entre la moyenne des résultats d'essai d'une population à partir d'un très large nombre de laboratoires différents pour la détermination d'une caractéristique d'un produit obtenue suivant une méthode d'essai spécifique et la valeur de référence acceptée de cette caractéristique, lorsque celle-ci est disponible

Note 1 à l'article: Voir la note en [3.13](#) pour une interprétation de «moyenne des résultats d'essai d'une population»

3.5 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

3.6 échantillon de contrôle

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

3.7 degrés de liberté

diviseur utilisé dans le calcul de la variance

Note 1 à l'article: La définition n'est strictement applicable que dans les cas les plus simples. Des définitions pour des cas plus complexes sont en dehors de l'objet du présent document.

3.8 détermination

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

3.9 essai interlaboratoires ILS

étude spécifiquement conçue pour évaluer la répétabilité et la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée réalisée à un moment fixé par de multiples laboratoires au moyen de l'analyse statistique de leurs résultats obtenus sur des échantillons préparés à partir de multiples produits

3.10 valeur connue

valeur quantitative pour une caractéristique qui peut théoriquement être établie ou calculée à partir de la préparation de l'échantillon

Note 1 à l'article: La valeur connue n'existe pas toujours, par exemple dans le cas d'essais empiriques tels que la détermination du point d'éclair.

3.11 moyenne

somme d'une série de résultats divisée par leur nombre

3.12 moyenne des carrés

somme des carrés divisée par le nombre de degrés de liberté

3.13 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 telle que donnée dans la [Formule \(1\)](#):

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

Note 1 à l'article: Dans le cadre d'une modélisation d'une distribution des résultats de l'essai, μ est la moyenne de la population ou valeur vraie (voir [3.23](#)) de la caractéristique telle que déterminée par une méthode d'essai spécifique; σ est l'écart-type de la distribution normale utilisé pour décrire la distribution d'un nombre infini de résultats d'essai obtenus suivant la même méthode d'essai pratiquée par un nombre infini de laboratoires ($\sigma > 0$).

3.14 opérateur

personne qui effectue normalement et régulièrement un essai particulier

ISO 4259-1:2017

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5f3104ae-e597-4544-b4aa-95da1c05390/iso-4259-1-2017>

3.15 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

3.16 fidélité

étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant la même procédure d'essai à plusieurs reprises sur essentiellement les mêmes produits et dans des conditions déterminées

Note 1 à l'article: Le procédé est d'autant plus fidèle que la partie aléatoire des erreurs expérimentales qui affectent les résultats est moindre.

3.17 erreur aléatoire

composante de l'erreur de mesure qui dans des mesures dupliquées varie de manière imprédictible

3.18 répétabilité

valeur limitante pour la différence entre deux résultats indépendants obtenus dans l'exécution normale et correcte de la même méthode sur un produit soumis à l'essai, considéré comme identique, sur un court intervalle de temps dans les mêmes conditions, qui devrait être dépassée avec une probabilité de 5% en raison d'une variation aléatoire

Note 1 à l'article: On considère les conditions identiques quand l'opérateur est le même, l'appareillage est le même, l'étalonnage et le laboratoire sont les mêmes.

Note 2 à l'article: Le paramètre représentatif de la dispersion de la population qui peut être associée à ces résultats est l'écart-type de répétabilité ou variance de répétabilité. La répétabilité se réfère à la différence maximale attribuable à la variation aléatoire entre deux résultats obtenus sous l'état de variabilité aléatoire minimale. Par conséquent, le temps pendant lequel des résultats répétés doivent être obtenus sera suffisamment court pour exclure les écarts qui dépendent du temps, par exemple, variations causées par des changements d'environnement ou par des étalonnages multiples.

Note 3 à l'article: Le terme «répétabilité» ne soit pas confondu avec les termes «entre répétitions» ou «répétitions».

3.19 reproductibilité

valeur limitante pour la différence entre deux résultats indépendants obtenus dans l'exécution normale et correcte de la même méthode sur un produit soumis à l'essai considéré comme étant le même, dans des conditions opératoires différentes, qui devrait être dépassée avec une probabilité de 5% en raison d'une variation aléatoire

Note 1 à l'article: On considère des conditions opératoires différentes lorsque les opérateurs sont différents, les appareillages différents, les étalonnages différents et les laboratoires différents

Note 2 à l'article: Le paramètre représentatif de la dispersion de la population qui peut être associé à ces résultats est l'écart-type de reproductibilité ou variance de reproductibilité. La reproductibilité se réfère à la différence maximale attribuable à la variation aléatoire entre deux résultats obtenus sous l'état de variabilité aléatoire maximale.

3.20 résultat

valeur finale obtenue en suivant le mode opératoire complet d'une méthode d'essai

Note 1 à l'article: Il est admis que le résultat est arrondi conformément à la procédure spécifiée dans l'[Annexe G](#)

3.21 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

3.22 somme des carrés

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

3.23 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

Note 1 à l'article: Une valeur vraie ainsi définie est associée à chaque méthode d'essai particulière

Note 2 à l'article: Une définition différente et idéalisée est donnée dans l'ISO 3534-2[11].

3.24 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 essai interlaboratoires pour la détermination de la fidélité d'une méthode d'essai

4.1 Généralités

Les étapes de l'organisation d'un essai interlaboratoires (ILS) sont les suivantes:

- a) préparation d'un projet de méthode d'essai;

- b) organisation d'un ILS pilote avec au moins deux laboratoires;
- c) organisation de l'ILS;
- d) exécution de l'ILS.

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.

L'ILS doit être conçu de manière à couvrir la gamme prévue de la méthode d'essai (voir aussi [6.5](#)), à ce stade, concernant l'article relatif à la fidélité, seul son titre sera inclus dans le projet de méthode d'essai.

4.3 Organisation d'un ILS 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, et par suite de l'ILS;
- 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 12 combinaisons laboratoire/échantillon doivent être incluses. Chaque échantillon est essayé deux fois par chaque laboratoire dans les conditions de répétabilité. Il convient que les échantillons soient également distribués sur l'ensemble de l'intervalle de la méthode d'essai et qu'y soient inclus les groupes de produits majoritaires couverts dans le domaine d'application de la méthode. 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 pour des échantillons avec des valeurs de référence acceptées. Si l'un ou l'autre paraît trop important, des modifications à la méthode d'essai doivent être envisagées.

4.4 Organisation de l'ILS

Celui-ci doit recueillir la participation d'au moins six laboratoires, mais il est recommandé que ce soit plutôt huit laboratoires ou plus pour s'assurer que la fidélité finale est établie sur au moins six laboratoires et assurer une meilleure représentativité de la population des utilisateurs.

Le nombre d'échantillons doit être suffisant pour représenter convenablement les types de produits auxquels la méthode d'essai est appliquée, pour couvrir la plage de la caractéristique à des intervalles équivalents mesurée et rendre sûres les estimations de fidélité. S'il est déterminé que la fidélité varie avec le niveau de résultats dans l'étude pilote, alors au moins cinq échantillons doivent être utilisés dans l'ILS. Afin d'évaluer correctement la relation de la fidélité et du niveau, il est important que le choix des échantillons couvre à intervalle régulier la gamme et les produits pour la caractéristique mesurée, de sorte qu'une relation estimée ne dépende pas trop de l'influence d'un échantillon ayant une valeur extrême.

Il est fortement recommandé que l'influence de chaque échantillon planifié dans la conception de l'ensemble des échantillons, lev_i , soit évaluée en utilisant la [Formule \(2\)](#). Aucun échantillon ne doit avoir

une influence excédant 0,5. Voir le [Tableau D.11](#) pour un exemple de calcul d'influence (la deuxième colonne de droite sous 'lev_i').

$$lev_i = \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2} \tag{2}$$

où

- lev_i est l'influence de l'échantillon *i*;
- n* est le nombre total d'échantillons planifiés;
- x_i est le logarithme népérien, ln (*p_i*), où *p_i* est le niveau de la caractéristique planifié pour l'échantillon *i*;
- \bar{x} est la grande moyenne de tous les *x_i*.

Dans tous les cas, il est nécessaire d'obtenir au moins 30 degrés de liberté tant pour la répétabilité que pour la reproductibilité (voir l'[Annexe B](#) pour la justification correspondante). Pour la répétabilité, cela implique d'obtenir un total d'au moins 30 paires de résultats dans l'ILS.

Pour la reproductibilité, le [Tableau A.1](#) de l'[Annexe A](#) 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 l'étude 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 (c'est-à-dire lorsque plus de 20 échantillons sont nécessaires). Dans ces cas, il y a vraisemblablement un biais significatif entre laboratoires.

En absence d'informations sur le programme d'essai pilote pour permettre l'utilisation du [Tableau A.1](#), le nombre d'échantillons doit être supérieur à cinq et choisi tel que le nombre de laboratoires multiplié par le nombre d'échantillons est supérieur ou égal à 42.

Quand il est connu ou suspecté que les différents types de produits présentent différentes formes fonctionnelles de fidélité avec la méthode d'essai, il est recommandé de considérer l'organisation d'ILS séparés pour chaque type de produits.

4.5 Exécution de l'ILS

Une personne doit être responsable de l'ILS 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 alors être fait sur des échantillons autres que ceux utilisés dans l'ILS.

Les échantillons doivent être réunis, divisés et distribués par le coordinateur, 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 et stables en ce qui concerne la caractéristique évaluée sur l'ensemble de la durée du programme de l'ILS. Avant la distribution, l'ensemble des échantillons de l'ILS doivent être codés à l'aveugle de telle manière que l'anonymat de la nature du produit de l'essai soit préservé ainsi que la valeur attendue de la caractéristique. Les informations suivantes doivent accompagner l'envoi des échantillons:

- a) le (projet de) méthode choisi 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 essai. Un ordre aléatoire différent pour chaque laboratoire est fortement recommandé. Pour un grand nombre de laboratoires, plusieurs ordres d'essai uniques peuvent être assignés au hasard à des groupes de laboratoires, avec pas plus de 4 laboratoires par groupe;
- d) pour des raisons statistiques, il est impératif que les résultats de la répétition 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. Cela est réalisé au moyen d'un codage à l'aveugle où la répétition pour chaque produit dans la conception de l'ILS est incluse dans l'ensemble de l'essai envoyé aux participants de l'ILS, sans divulguer qu'il s'agit d'une répétition, avec une déclaration jointe précisant qu'un seul résultat doit être obtenu sur chaque échantillon dans l'ensemble de l'essai, dans l'ordre de l'essai spécifié, par le même opérateur avec le même appareil sur un court laps de temps. Si ce codage à l'aveugle est considéré comme impossible à atteindre, alors l'indication doit préciser qu'une paire de résultats associés à un échantillon doit être obtenue par le même opérateur avec le même appareillage dans un court laps de temps, sans divulguer la nature de l'échantillon;
- e) la période durant laquelle tous les échantillons doivent être soumis à essai;
- f) un formulaire en blanc pour le report des résultats. Pour chaque échantillon, il doit être prévu la date de l'essai, les résultats de l'essai 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 qualifiés qui pratiquent ce type d'essai quotidiennement; et que la durée de l'essai doit être conforme à ce qui se fait normalement.
- h) un questionnaire demandant des informations sur les conditions dans lesquelles la méthode d'essai est appliquée, par exemple des précisions sur l'appareillage, les produits et réactifs, les procédures d'étalonnage et de vérification, la procédure de contrôle qualité, tout écart à la méthode d'essai ou aux instructions fournies, des observations et des suggestions pour l'amélioration future de la méthode d'essai.

Les opérateurs qui ont participé à l'ILS pilote peuvent aussi prendre part à l'ILS. Si le surcroît d'expérience qu'ils ont acquis lors de l'essai de quelques échantillons supplémentaires produit un effet notable, cela sert 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.

NOTE Pour des directives supplémentaires sur le planning et l'exécution d'un ILS, consulter l'ASTM D7778[4] et l'ASTM D6300[2].

5 Traitement statistique des résultats de l'ILS

5.1 Recommandation

Bien que les procédures définies dans les [Articles 5](#) et [6](#) de ce document soient appropriées pour le calcul manuel, il est fortement conseillé de les effectuer par ordinateur avec un logiciel convenablement validé et conçu spécifiquement pour stocker et analyser des résultats d'essais d'ILS basés sur les procédures de ce document. Il est aussi fortement recommandé que ces procédures soient effectuées sous la direction d'un statisticien.

Note Le logiciel D2PP[13] est largement utilisé dans la communauté ISO et ASTM. Ce logiciel ne comprend pas l'évaluation GESD ou Distance de Cook en conformité avec ce document.

Dans les articles à suivre, les procédures sont spécifiées pour réaliser les actions suivantes:

- a) prévisualiser les résultats obtenus de l'ILS sur le principe d'un échantillon par un échantillon pour des résultats particulièrement discordants (valeurs aberrantes);
- b) évaluer l'indépendance ou la dépendance de la fidélité et le niveau des résultats après la prévisualisation;

- c) évaluer l'uniformité de la fidélité d'un laboratoire à un autre en détectant la présence (ou l'absence) de valeurs aberrantes supplémentaires en utilisant le pouvoir de détection sur l'ensemble des données.

Les procédures sont décrites en termes mathématiques en fonction de la notation de l'[Annexe C](#).

L'illustration des procédures est fournie dans les annexes référencées.

Pour toutes les procédures, il est supposé que tous les résultats, soit appartiennent à une distribution normale unique, soit sont susceptibles d'être transformés en une telle distribution (voir [5.3](#)). Les autres cas (qui sont rares), nécessitent un traitement différent qui n'est pas dans l'objet du présent document. Se reporter à la Référence [\[6\]](#) pour l'essai statistique de normalité.

5.2 Prévisualisation selon la technique GESD

Avant l'exécution des [Articles 5.3 à 5.7](#), examiner toutes les informations fournies par les participants de l'ILS pour déterminer la conformité entre le protocole d'essai convenu et la méthode d'essai. Si l'examen n'a révélé aucune erreur d'écriture, d'échantillonnage ou de procédures, appliquer la technique de l'écart studentisé généralisé extrême (Generalized Extreme Studentized Deviation, GESD) telle qu'elle est décrite dans cet article aux résultats reçus pour chaque échantillon de l'ILS pour identifier les résultats insolites ou extrêmes. L'examen pour des causes associées à des résultats insolites doit être conduit. Si une ou des causes acceptables sont trouvées pendant l'examen, les résultats insolites doivent être ou corrigés, remplacés, ou rejetés. La correction ou le remplacement des résultats insolites par un nouvel ensemble de résultats doivent être approuvés par le coordinateur de l'ILS en consultation avec le statisticien de l'ILS. Si aucune cause acceptable n'est trouvée, les résultats insolites ou extrêmes tels qu'identifiés selon la technique GESD à un niveau de confiance de 99 % doivent être rejetés.

Une présentation globale de cette technique de prévisualisation de GESD est décrite ci-dessous.

Pour chaque échantillon de l'ILS, exécuter les étapes suivantes:

- 1) Calculer la moyenne de l'échantillon en utilisant tous les résultats reçus pour l'échantillon.
- 2) Calculer la différence pour chaque paire de résultats tels que reçus des laboratoires qui ont reporté les deux résultats.
- 3) Identifier la ou les valeur(s) aberrante(s) dans l'ensemble des différences calculées à l'étape 2) en suivant la méthodologie décrite dans l'[Annexe H](#).
- 4) Pour chaque différence aberrante identifiée, retirer le résultat de la paire qui est le plus éloigné de la moyenne de l'échantillon calculée en 1) et le remplacer par la valeur du résultat restant.
- 5) Pour les laboratoires qui n'ont reporté qu'un seul résultat, c'est-à-dire que l'autre résultat manque, attribuer la valeur de l'unique résultat reporté au résultat manquant avant de procéder à l'étape 6).
- 6) Calculer la somme de la paire des résultats pour chaque laboratoire. Pour les laboratoires qui ont rapporté les deux résultats et pour lesquels aucun n'a été rejeté, il s'agira de la somme des deux résultats rapportés. Pour les laboratoires dont un des résultats manque, soit qu'il n'a pas été reporté soit qu'il a été rejeté à l'étape 4), cette somme consistera en le double de la valeur de l'unique résultat reporté étant donné que la même valeur que le résultat rapporté est assignée au résultat manquant.
- 7) Identifier la ou les valeur(s) aberrante(s) dans l'ensemble des sommes calculées à l'étape 6) en suivant la méthodologie décrite dans l'[Annexe H](#).
- 8) Pour chaque somme de résultats aberrante, exclure les deux résultats pour la suite de l'analyse statistique.
- 9) Pour les paires de résultats dont les sommes n'ont pas été rejetées, retenir les deux résultats reportés pour l'analyse si les deux résultats sont tels que reçus à l'origine des laboratoires. Si un des

deux résultats de la paire est une valeur attribuée aux étapes 4) ou 5), retenir le résultat rapporté des laboratoires pour l'analyse, et traiter l'autre résultat comme «manquant».

- 10) L'ensemble des données qui reste après l'exécution de l'étape 9) constitue alors l'ensemble des données qui doivent être analysées suivant la procédure donnée de 5.3 à 5.7.

5.3 Transformation des données et recherche des valeurs aberrantes

5.3.1 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 le présent document 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 pour une explication de l'annotation) sont calculés et leurs variations par rapport aux moyennes, m_j des échantillons sont reportés graphiquement conformément aux Annexes D et E. 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 $d = f_2(m)$, il faut procéder à une transformation.

Les relations $D = f_1(m)$ et $d = f_2(m)$ ne sont généralement pas identiques. Les procédures statistiques du présent document 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 en est, et fournit un moyen de soumettre à essai cette différence (voir E.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 en E.2 et la procédure de calcul pour l'analyse de régression est décrite dans l'Article E.3. Des formes types de dépendance $D = f(m)$ sont données en 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 en 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 courante 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 soumettre à essai les biais de laboratoire 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 (3):

$$F(x) = K \int \frac{dx}{f(x)} \quad (3)$$

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). C'est pourquoi des résultats extrêmement discordants doivent être retirés comme décrit en 5.1 ci-dessus avant de faire un jugement sur la ou les transformation(s).