

---

---

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

**Partie 5:  
Évaluation statistique de l'accord  
entre deux méthodes de mesure  
différentes qui prétendent mesurer la  
même propriété**

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

*Part 5: Statistical assessment of agreement between two different  
measurement methods that claim to measure the same property*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/ISO/48690/70-0795-4182-6C03-1E4456A01D/ISO-4259-5-2023>



iTeh Standards  
(<https://standards.iteh.ai>)  
Document Preview

[ISO 4259-5:2023](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/48690f70-6793-4182-bc03-1e443ba6dff5/iso-4259-5-2023)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/48690f70-6793-4182-bc03-1e443ba6dff5/iso-4259-5-2023>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2023

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8  
CH-1214 Vernier, Genève  
Tél.: +41 22 749 01 11  
E-mail: [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web: [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

<b>Avant-propos</b> .....	<b>iv</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>v</b>
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Symboles</b> .....	<b>3</b>
<b>5</b> <b>Présentation de la procédure</b> .....	<b>4</b>
5.1    Exigences générales .....	4
5.2    Exigences supplémentaires applicables aux données de PTP .....	6
5.2.1    Conditions générales .....	6
5.2.2    Essai sur l'existence d'échantillons extrêmes .....	6
5.2.3    Essai sur la distribution des résultats de laboratoire .....	7
5.2.4    Comparaison de la fidélité .....	7
5.3    Résumé des étapes séquentielles de la procédure .....	8
5.4    Organigramme de la procédure .....	10
<b>6</b> <b>Procédure</b> .....	<b>12</b>
6.1    Moyenne et erreur-type des échantillons .....	12
6.1.1    Généralités .....	12
6.1.2    Calcul des moyennes .....	12
6.1.3    Calcul des erreurs-types .....	12
6.2    Pertinence des données .....	13
6.2.1    Essai sur la variation des propriétés .....	13
6.2.2    Corrélation des méthodes d'essai .....	14
6.3    Statistiques pour le choix de la correction de biais .....	14
6.3.1    Généralités .....	14
6.3.2    Classe 0 — Aucune correction de biais .....	15
6.3.3    Classe 1a — Correction de biais constante .....	15
6.3.4    Classe 1b — Correction de biais proportionnelle .....	15
6.3.5    Classe 2 — Correction de biais proportionnelle et constante .....	16
6.4    Choix de la classe de correction de biais appropriée .....	17
6.5    Confirmation de la distribution normale des résidus pondérés .....	18
6.6    Biais spécifiques à l'échantillon .....	18
<b>7</b> <b>Rapport</b> .....	<b>20</b>
<b>8</b> <b>Confirmation de la corrélation</b> .....	<b>21</b>
<b>Annexe A</b> (informative) <b>Exemple pratique d'utilisation des données d'ILS</b> .....	<b>22</b>
<b>Annexe B</b> (informative) <b>Exemple pratique d'utilisation des données PTP</b> .....	<b>35</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>50</b>

## 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](http://www.iso.org/directives)).

L'ISO attire l'attention sur le fait que la mise en application du présent document peut entraîner l'utilisation d'un ou de plusieurs brevets. L'ISO ne prend pas position quant à la preuve, à la validité et à l'applicabilité de tout droit de brevet revendiqué à cet égard. À la date de publication du présent document, l'ISO n'avait pas reçu notification qu'un ou plusieurs brevets pouvaient être nécessaires à sa mise en application. Toutefois, il y a lieu d'avertir les responsables de la mise en application du présent document que des informations plus récentes sont susceptibles de figurer dans la base de données de brevets, disponible à l'adresse [www.iso.org/brevets](http://www.iso.org/brevets). L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié tout ou partie de tels droits de propriété.

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 [www.iso.org/avant-propos](http://www.iso.org/avant-propos).

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et produits connexes, combustibles et lubrifiants d'origine synthétique ou biologique*, en collaboration avec le comité technique CEN/TC 19, *Carburants et combustibles gazeux et liquides, lubrifiants et produits connexes, d'origine pétrolière, synthétique et biologique*, du Comité européen de normalisation (CEN) conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

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

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse [www.iso.org/fr/members.html](http://www.iso.org/fr/members.html).

## Introduction

Le présent document explique la méthodologie statistique utilisée pour évaluer l'accord attendu entre deux méthodes d'essai normalisées qui prétendent mesurer la même propriété d'un matériau. Il évalue ensuite si une correction de biais linéaire peut améliorer sensiblement ou non l'accord attendu. Le degré d'accord est exprimé sous la forme d'une reproductibilité inter-méthodes après l'application d'une correction de biais (si nécessaire).

La méthode utilise les résultats numériques obtenus à partir d'un ensemble d'échantillons ayant été analysés indépendamment à l'aide des deux méthodes d'essai par des laboratoires différents. La variation associée au résultat de chaque méthode d'essai est utilisée pour évaluer la correction de biais exigée.

Des exemples pratiques d'application de la méthodologie sont donnés aux [Annexes A](#) et [B](#).

# iTeh Standards (<https://standards.iteh.ai>) Document Preview

[ISO 4259-5:2023](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/48690f70-6793-4182-bc03-1e443ba6dff5/iso-4259-5-2023>



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

## Partie 5: Évaluation statistique de l'accord entre deux méthodes de mesure différentes qui prétendent mesurer la même propriété

### 1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthodologie statistique permettant d'évaluer l'accord attendu entre deux méthodes d'essai qui prétendent mesurer la même propriété d'un matériau et de déterminer si une simple correction de biais linéaire peut encore améliorer l'accord attendu.

Le présent document est applicable à des méthodes d'analyse qui mesurent des propriétés quantitatives du pétrole ou des produits connexes résultant d'une étude multi-échantillon et multi-laboratoire (MSMLS). Ces types d'études comprennent les essais interlaboratoires (ILS) conformes aux exigences de l'ISO 4259-1, ou équivalent, et les programmes d'essais d'aptitude (PTP) conformes aux exigences de l'ISO 4259-3, ou équivalent, sans toutefois s'y limiter.

La méthodologie spécifiée dans le présent document établit la valeur limite de la différence entre deux résultats, lorsque chaque résultat est obtenu par un opérateur différent utilisant un appareil différent et appliquant les deux méthodes X et Y, respectivement, sur un matériau identique. L'une des méthodes (X ou Y) a fait l'objet d'une correction de biais appropriée pour être en accord avec l'autre méthode conformément à ce mode opératoire. Cette limite est désignée comme la reproductibilité inter-méthodes. Il est attendu, avec une probabilité de 5 %, que cette valeur soit dépassée dans les conditions normales et correctes d'application de ces deux méthodes en raison de la variation aléatoire.

NOTE Les conditions supplémentaires pour l'application de cette méthodologie sont données en [5.1](#) et [5.2](#).

### 2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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 4259-1, *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*

ISO 4259-3, *Produits pétroliers et connexes — Fidélité des méthodes de mesure et de leurs résultats — Partie 3: Surveillance et vérification des données de fidélité publiées relatives aux méthodes d'essai*

ISO 4259-4, *Produits pétroliers et connexes — Fidélité des méthodes de mesure et de leurs résultats — Partie 4: Utilisation de cartes de contrôle statistique pour valider l'état 'sous maîtrise statistique' pour l'exécution d'une méthode d'essai normalisée dans un seul laboratoire*

### 3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et les définitions de l'ISO 4259-1 ainsi que les suivants s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

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

### 3.1 **étude multi-échantillon et multi-laboratoire** **MSMLS (multi-sample-multi-lab study)**

étude dans laquelle une ou plusieurs caractéristiques de performance sont déterminées à partir de résultats d'analyse obtenus à partir de plusieurs échantillons et de plusieurs laboratoires

Note 1 à l'article: Dans certaines conditions, les essais interlaboratoires et les programmes d'essais d'aptitude sont couverts par cette définition d'étude multi-échantillon et multi-laboratoire.

### 3.2 **essai interlaboratoires** **ILS (interlaboratory study)**

étude spécialement conçue pour estimer la répétabilité et la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée, obtenues en un point fixe dans le temps par plusieurs laboratoires à travers l'analyse statistique des résultats d'essai qu'ils ont obtenus sur des aliquotes préparées à partir de plusieurs matériaux

### 3.3 **programme d'essais d'aptitude** **PTP (proficiency testing programme)**

programme destiné à évaluer périodiquement l'aptitude des laboratoires participants à exécuter une méthode d'essai normalisée, à travers l'analyse statistique des résultats d'essai qu'ils ont obtenus sur des aliquotes préparées à partir d'un seul lot de matériau homogène

Note 1 à l'article: Le PTP est parfois appelé «étude PT» ou «programme de vérification croisée interlaboratoires» (ILCP).

### 3.4 **correction de biais inter-méthodes**

expression quantitative de la correction mathématique, lorsqu'elle est appliquée au résultat de l'une des deux méthodes prétendant mesurer la même propriété, qui peut, sur le plan statistique, entraîner une amélioration notable entre les valeurs attendues des deux méthodes d'essai prétendant mesurer la même propriété

### 3.5 **coefficient de corrélation**

$\rho$   
mesure statistique de la force et de la direction de la relation entre deux variables

Note 1 à l'article: Les valeurs sont toujours comprises entre -1 (relation négative forte) et +1 (relation positive forte). Les valeurs de zéro ou proches de zéro impliquent une relation faible ou non linéaire.

### 3.6 **erreur-type**

$\Delta_E$   
statistique permettant d'estimer l'écart-type de la distribution de la statistique moyenne obtenue à partir de l'échantillonnage aléatoire répété d'une population

**3.7****écart-type de l'échantillon** $s_i$ 

estimateur de l'écart-type de la population utilisant la moyenne de l'échantillon et la taille de l'échantillon

Note 1 à l'article: Cette note ne concerne pas la version française.

**3.8****reproductibilité inter-méthodes** $R_{XY}$ 

expression quantitative du calcul de la valeur limite que la différence entre deux valeurs individuelles est présumée dépasser avec une probabilité de 5 % en raison de la variation aléatoire, dans les conditions normales et correctes d'application des deux méthodes d'essai, chaque résultat étant obtenu par des opérateurs différents sur un échantillon d'essai identique, en utilisant un appareil différent et en appliquant les deux méthodes X et Y, respectivement, lorsque les méthodes ont été évaluées et qu'une correction de biais inter-méthodes appropriée a été appliquée au résultat de l'une ou l'autre méthode (X ou Y), conformément à ce mode opératoire

**3.9****somme des carrés des résidus** $\Sigma_{SR}$ 

statistique utilisée pour quantifier le degré d'accord entre les résultats de deux méthodes d'essai après une *correction de biais inter-méthodes* (3.4) à l'aide de la méthodologie décrite dans le présent mode opératoire

Note 1 à l'article:  $\Sigma_{SR}$  est utilisé comme critère d'optimalité dans le choix des paramètres et dans le choix du modèle de correction de biais.

**3.10****somme totale des carrés** $\Sigma_{ST}$ 

statistique utilisée pour quantifier le contenu d'information de l'*essai interlaboratoires* (3.2) sous la forme de la variation totale des moyennes de l'échantillon par rapport à l'*erreur-type* (3.6) de chaque moyenne de l'échantillon

**3.11****résolution**

plus petite différence entre deux résultats, représentée par une valeur différente

**4 Symboles**

<b>Symbole</b>	<b>Explication</b>
$X, Y$	référence aux méthodes X et Y, respectivement
$X_{ijk}, Y_{ijk}$	$k^{\text{ème}}$ résultat sur le $i^{\text{ème}}$ matériau commun obtenu par le $j^{\text{ème}}$ laboratoire à l'aide de la méthode X et de la méthode Y, respectivement
$X_{i\cdot}, Y_{i\cdot}$	moyenne arithmétique du $i^{\text{ème}}$ échantillon à l'aide de la méthode X et de la méthode Y, respectivement
$\bar{X}, \bar{Y}$	moyenne pondérée sur l'ensemble des échantillons, utilisée dans le calcul des sommes totales des carrés $\Sigma_{ST, \bar{X}}$ et $\Sigma_{ST, \bar{Y}}$ pour la méthode X et la méthode Y, respectivement
$\check{X}, \check{Y}$	moyenne pondérée sur l'ensemble des échantillons, utilisée dans le calcul du coefficient de corrélation $\rho$ pour la méthode X et la méthode Y
$\Delta_{x_i}, \Delta_{y_i}$	écart absolu des moyennes pondérées des résultats du $i^{\text{ème}}$ échantillon à partir de $\bar{X}$ et de $\bar{Y}$ , respectivement
$\hat{Y}$	valeur prédite d'un échantillon, pour la méthode Y, en appliquant la correction de biais établie selon le présent mode opératoire par rapport à un résultat réel du même échantillon avec la méthode X

Symbole	Explication
$\hat{Y}_i$	moyenne prédite du $i^{\text{ème}}$ échantillon pour la méthode Y, en appliquant la correction de biais établie selon le présent mode opératoire par rapport à la moyenne correspondante pour la méthode X
$S$	nombre d'échantillons de l'ensemble de données multi-échantillon et multi-laboratoire
$L_{X,i}, L_{Y,i}$	nombre de laboratoires qui ont retourné des résultats sur le $i^{\text{ème}}$ échantillon à l'aide de la méthode X et de la méthode Y, respectivement
$n_{Xij}, n_{Yij}$	nombre de résultats répétés sur le $i^{\text{ème}}$ échantillon du $j^{\text{ème}}$ laboratoire à l'aide de la méthode X et de la méthode Y, respectivement
$R_X, R_Y$	reproductibilité des méthodes X et Y, respectivement
$R_{X,i}, R_{Y,i}$	reproductibilité des méthodes X et Y, évaluée à la moyenne du $i^{\text{ème}}$ échantillon des méthodes X et Y
$R_{XY}$	reproductibilité inter-méthodes
$S_{R,X,i}, S_{R,Y,i}$	écart-type de reproductibilité, évalué au $i^{\text{ème}}$ échantillon à l'aide des méthodes X et Y, respectivement
$S_{r,X,i}, S_{r,Y,i}$	écart-type de répétabilité, évalué au $i^{\text{ème}}$ échantillon à l'aide des méthodes X et Y, respectivement
$\varepsilon_i$	résidu pondéré des valeurs moyennes de la méthode Y, prédites à partir des valeurs moyennes correspondantes de la méthode X, $\hat{Y}_i$ , et de la moyenne des résultats de la méthode Y, $Y_i$ , sur le $i^{\text{ème}}$ échantillon
$\Delta_{E,X,i}, \Delta_{E,Y,i}$	erreur-type de la moyenne du $i^{\text{ème}}$ échantillon
$\Sigma_{SR,p}$	somme pondérée des carrés des résidus des résultats moyens de la méthode Y et des résultats moyens avec correction de biais de la méthode X pour un modèle $p$ donné, où $p = 0, 1a, 1b$ ou 2 sur l'ensemble des échantillons $i$
$\Sigma_{ST,\bar{X}}, \Sigma_{ST,Y}$	somme totale des carrés, autour des moyennes pondérées $\bar{X}$ et $\bar{Y}$ sur l'ensemble des échantillons $i$
$F$	statistique d'essai pour la comparaison des variances, définie par le quotient de deux variances
$t$	valeur $t$ de Student à un niveau de confiance spécifié et aux degrés de liberté spécifiés
$k$	numéro de classe de la classe de correction de biais choisie
$\nu_X, \nu_Y$	degrés de liberté pour les variances de reproductibilité
$w_i$	coefficient de pondération associé à la différence entre les résultats moyens (corrigés) par rapport au $i^{\text{ème}}$ échantillon
$a, b$	paramètre de la correction de biais: $\hat{Y} = a + bX$
$h_i$	effet de levier de l'échantillon $i$ dans l'ensemble d'échantillons
$Z_i$	logarithme naturel de la moyenne de l'échantillon, moyenné entre les deux méthodes pour l'échantillon $i$
$Z$	moyenne globale du logarithme naturel $Z_i$ de tous les échantillons
$t_1, t_2$	rapport pour l'évaluation des réductions des sommes des carrés
$\varepsilon_i$	différence normalisée entre $Y_i$ et $\hat{Y}_i$ , parfois appelée erreur
$A, B, C$	paramètres de la fonction quadratique pour le calcul itératif du coefficient proportionnel $b$ pour les classes de correction Classe 1b et Classe 2
$D$	statistique de différence pour la confirmation de la corrélation
$A_i^2, A_i^{2*}$	statistique du test d'Anderson-Darling et statistique d'essai modifiée, respectivement
$\rho$	coefficient de corrélation

## 5 Présentation de la procédure

### 5.1 Exigences générales

Les procédures sont destinées à être exécutées par un analyste qui dispose de connaissances suffisantes des outils statistiques et des théories décrites dans le présent document.

La méthodologie statistique est fondée sur le postulat qu'une correction de biais n'est pas nécessaire. En l'absence de preuve statistique indiquant qu'une correction de biais améliorerait l'accord attendu entre les deux méthodes, aucune correction de biais n'est effectuée.

Si une correction de biais est exigée, le principe de parcimonie est appliqué, c'est-à-dire qu'une correction simple est privilégiée à une correction plus complexe si cette dernière ne conduit à aucune amélioration statistiquement observable par rapport à la première. Toute non-conformité à ce principe conduit généralement à un modèle surajusté qui fonctionne mal dans la pratique.

NOTE 1 Le principe de parcimonie est que l'explication la plus acceptable d'une occurrence, d'un phénomène ou d'un événement est celle qui est la plus simple et qui implique le moins d'entités ou d'hypothèses.

Les corrections de biais du présent mode opératoire sont limitées à une correction constante, à une correction proportionnelle ou à une correction linéaire (proportionnelle + constante).

Les méthodes de correction de biais du présent mode opératoire sont symétriques par méthode, en ce sens que des corrections équivalentes sont obtenues, quelle que soit la méthode à laquelle une correction de biais est appliquée pour correspondre à l'autre méthode.

La méthodologie décrite dans le présent document s'applique uniquement si l'erreur-type associée à chaque résultat d'essai moyen est connue ou peut être calculée, et si les degrés de liberté associés à l'ensemble des erreurs-types sont au moins de 30.

La présente méthodologie est appliquée à une source de données dérivée d'une MSMLS. L'étude doit être réalisée sur au moins 10 matériaux indépendants au croisement des périmètres des méthodes d'essai. Les résultats doivent être obtenus auprès d'au moins six (6) laboratoires en utilisant chaque méthode.

Les résultats sont obtenus sur le même ensemble d'échantillons comparatifs et il est recommandé que les deux méthodes d'essai ne soient pas appliquées par le même laboratoire. Si tel est le cas, toutes les précautions doivent être prises pour assurer l'indépendance des résultats d'essai, par exemple par des essais en double aveugle des échantillons dans un ordre aléatoire.

Cette méthodologie ne doit pas être utilisée sur la base de déclarations de fidélité intermédiaires ou temporaires publiées. Dans les déclarations intermédiaires ou temporaires d'exactitude, les données appliquées sont généralement peu nombreuses, ce qui conduit à un nombre insuffisant de degrés de liberté disponibles.

Il est admis de combiner plusieurs sources de données à condition de satisfaire aux exigences de qualité définies dans le présent document pour l'ensemble de données.

Les méthodes d'essai utilisées par chaque laboratoire doivent être sous maîtrise statistique conformément aux exigences de l'ISO 4259-4.

Cette méthodologie exige des données avec une résolution suffisante pour permettre d'observer toute variation d'une manière statistiquement significative. Une variation statistiquement significative signifie qu'il convient que le nombre total de valeurs uniques dans un ensemble de données, c'est-à-dire les résultats de laboratoire obtenus pour chaque échantillon et pour chaque méthode d'essai, soit suffisamment important. Si l'analyste estime que le nombre de valeurs individuelles dans l'ensemble de données est insuffisant, les laboratoires concernés doivent être de nouveau sollicités pour fournir des données avec une résolution suffisante. Si les données ne sont disponibles qu'avec une résolution insuffisante, il convient de ne pas poursuivre cette évaluation.

Dans le cas où les données de la procédure sont dérivées d'un ILS, toutes les exigences de l'ISO 4259-1 doivent être respectées, et les exigences supplémentaires relatives aux données du programme d'essais d'aptitude (PTP) ne s'appliquent pas.

NOTE 2 L'effet de levier est une mesure de la distance entre les valeurs des variables indépendantes d'une observation et celles des autres observations.

NOTE 3 La distance de Cook est une estimation de l'influence d'un point de données. Elle est utilisée dans le contexte de la référence pour indiquer les points de données influents dont il est particulièrement intéressant de vérifier la validité.

## 5.2 Exigences supplémentaires applicables aux données de PTP

### 5.2.1 Conditions générales

Les calculs statistiques sont également applicables pour cette évaluation, à condition d'obtenir les résultats et les statistiques associées de la méthode d'essai à partir d'un PTP, lequel doit satisfaire aux exigences de l'ISO 4259-3. Les données dérivées d'un tel PTP sont caractérisées par le fait que, pour chaque échantillon, un seul résultat de la méthode d'essai est fourni par chaque laboratoire.

Les exigences suivantes s'appliquent à l'utilisation des données d'un PTP:

- les résultats doivent être obtenus auprès d'au moins 10 laboratoires utilisant la méthode d'essai, et suivent une distribution équidistante sur l'ensemble de la plage;
- l'effet de levier de chaque échantillon dans l'ensemble de données ne doit pas dépasser la valeur limite de 0,5 (voir [5.2.2](#));
- la statistique d'Anderson-Darling  $\leq 1,12$  pour les essais sur la distribution normale des résultats de laboratoire par échantillon doit être utilisée (voir [5.2.3](#));
- les écarts-types des échantillons ne doivent pas dépasser outre mesure les écarts-types de reproductibilité publiés pour au moins 80 % des échantillons au seuil de significativité de 0,05 (voir [5.2.4](#)).

### 5.2.2 Essai sur l'existence d'échantillons extrêmes

La valeur de levier  $h_i$  pour chaque échantillon  $i$  dans l'ensemble de données est examinée et ne peut pas dépasser la valeur limite de 0,5. Si une valeur de  $h_i$  d'un échantillon dépasse cette valeur limite, l'échantillon en question est caractérisé comme extrême. Pour chacune des deux méthodes, la moyenne des résultats de laboratoire est calculée par échantillon. Chaque moyenne de laboratoire par échantillon est ensuite moyennée entre les deux méthodes.

La valeur de levier  $h_i$  est définie par la [Formule \(1\)](#):

$$h_i = \frac{1}{S} + \frac{(Z_i - \bar{Z})^2}{\sum_{k=1}^S (Z_k - \bar{Z})^2} \quad (1)$$

où

- $h_i$  est l'effet de levier de l'échantillon  $i$ ,  $i = 1 \dots S$ ;
- $S$  est le nombre total d'échantillons;
- $Z_i$  est le logarithme naturel (ln) de la moyenne de l'échantillon, moyenné entre les deux méthodes;
- $\bar{Z}$  est la moyenne globale de toutes les valeurs de  $Z_i$ .

Si un ou plusieurs échantillons sont caractérisés comme extrêmes, ils doivent être retirés et il convient de répéter la procédure. Le nombre minimal d'échantillons restants doit être pris en compte. Si l'exigence minimale relative au nombre d'échantillons ne peut plus être respectée, la procédure doit être interrompue.

### 5.2.3 Essai sur la distribution des résultats de laboratoire

La normalité de la distribution des résultats de laboratoire est vérifiée au moyen d'essais pour chaque échantillon, en confirmant l'adéquation de la distribution normale à l'aide de la statistique d'Anderson-Darling sur chaque échantillon.

NOTE 1 Le test d'Anderson-Darling est un essai statistique qui évalue si un échantillon de données spécifique est prélevé ou non d'une distribution de probabilité spécifique. Dans le contexte du présent document, ce test est utilisé comme essai sur la normalité, avec des paramètres de distribution de probabilité (moyenne et écart-type) estimés à partir de l'échantillon. Voir la Référence [7] pour plus de détails.

NOTE 2 La valeur critique de 1,12 est fondée sur un seuil de significativité de 1 % environ, en tenant compte des effets d'arrondi des données d'entrée sur la résolution.

La statistique d'essai  $A_i^{2*}$  est calculée selon la [Formule \(2\)](#):

$$A_i^{2*} = A_i^2 \left( 1 + \frac{0,75}{N_i} + \frac{2,25}{N_i^2} \right) \quad (2)$$

où

$N_i$  est le nombre total de résultats de laboratoire dans l'ensemble;

$$A_i^2 = -N - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (2i-1) \{ \ln[F(x_i)] + \ln[1-F(x_{N-i+1})] \};$$

$F(x_i)$  est la fonction de distribution normale cumulée fondée sur la moyenne et l'écart-type des échantillons;

$x_i$  représente les données triées dans l'ordre croissant,  $x_1 \leq x_2 \leq x_3 \dots \leq x_N$ .

Il est pris pour hypothèse que la distribution des résultats suit une distribution normale si la valeur  $A_i^{2*}$  correspondante est  $\leq 1,12$ .

Si cet essai montre que la distribution d'un ou plusieurs échantillons ne respecte pas le critère ci-dessus, cet échantillon doit être retiré. Il convient de prendre en compte le nombre minimal d'échantillons pour cette procédure. Si l'exigence minimale relative au nombre d'échantillons ne peut plus être respectée, la procédure doit être interrompue.

Des données qui ont une résolution insuffisante en raison de l'arrondi peuvent surestimer les statistiques d'évaluation de la normalité. Voir [5.1](#) pour les dispositions relatives à la résolution.

### 5.2.4 Comparaison de la fidélité

Il convient que les écarts-types des échantillons  $s_i$  ne dépassent pas outre mesure les écarts-types de reproductibilité publiés  $s_{Ri}$  pour au moins 80 % des échantillons, à un seuil de significativité de 0,05, au moyen du test F statistique, pour la comparaison des deux variances  $s_i$  et  $s_{Ri}$ .

Pour tout échantillon  $i$  où  $s_i$  est numériquement supérieure à  $s_{Ri}$ , réaliser le test F suivant spécifié dans la [Formule \(3\)](#):

$$F = \frac{s_i^2}{s_{Ri}^2} \quad (3)$$

où

- $s_i$  est l'écart-type de l'échantillon  $i$ , calculé sur les résultats de laboratoire;
- $s_{Ri}$  est l'écart-type de reproductibilité publié, évalué au niveau de concentration des résultats moyens pour l'échantillon  $i$ .

Le nombre de degrés de liberté associés à  $s_i$  est égal à  $N-1$ , où  $N$  est égal au nombre de résultats pour l'échantillon  $i$ .

Le nombre de degrés de liberté associés à  $s_{Ri}$  est, de préférence, déterminé à partir de la déclaration de fidélité publiée de la méthode d'essai ou du rapport de recherche sous-jacent. Si  $s_{Ri}$  n'est pas donné comme tel, il est admis d'estimer la valeur de  $s_{Ri}$  à partir de la reproductibilité publiée  $R_i$ , selon la relation  $s_{Ri} = R_i/(t\sqrt{2})$ , où  $t$  représente la valeur  $t$  de Student à un niveau de confiance de 0,05 et avec les degrés de liberté associés à  $R_i$ .

Dans ce dernier cas, si le nombre de degrés de liberté pour  $R_i$  est inconnu, il peut être estimé par une valeur minimale de 30, et l'écart-type de reproductibilité publié est estimé par la relation  $s_{Ri} = (R_i/2,888)$ .

Si le critère ci-dessus n'est pas rempli pour un échantillon ou plus, les échantillons non conformes doivent être retirés. Il convient de prendre en compte le nombre minimal d'échantillons pour cette procédure. Si l'exigence minimale relative au nombre d'échantillons ne peut plus être respectée, la procédure doit être interrompue.

### 5.3 Résumé des étapes séquentielles de la procédure

Le présent paragraphe est un condensé des étapes de la procédure. Voir les [Figures 1](#) et [2](#) pour un organigramme de ces étapes.

#### 1) Vérifier l'adéquation des données disponibles

Les données disponibles sont comparées aux exigences générales (voir [5.1](#)). Le cas échéant, les exigences supplémentaires applicables lorsque des données de PTP sont utilisées (voir [5.2](#), [5.2.1](#), [5.2.2](#), [5.2.3](#) et [5.2.4](#)) sont également vérifiées.

#### 2) Calculer les moyennes et l'erreur-type des échantillons

Les moyennes arithmétiques des résultats de chaque échantillon commun obtenus par chaque méthode sont calculées (voir [6.1.2](#)) et les erreurs-types de ces moyennes sont estimées (voir [6.1.3](#)).

#### 3) Contrôler la pertinence des données au moyen d'essais

Réaliser un essai pour vérifier l'existence d'une variation suffisante au niveau des propriétés des deux méthodes, en calculant les sommes pondérées des carrés des résidus pour la variation totale des résultats moyens sur l'ensemble des échantillons communs pour chaque méthode. Ces sommes des carrés sont comparées aux erreurs-types des résultats moyens pour chaque méthode, afin de s'assurer que les échantillons sont suffisamment variés avant de poursuivre le mode opératoire (voir [6.2.1](#)).

Réaliser un essai pour vérifier l'existence d'une corrélation suffisante entre les deux méthodes, en évaluant les sommes pondérées des carrés des résidus pour la correction linéaire par rapport à la variation totale des résultats moyens obtenus pour les deux méthodes, afin de s'assurer que la corrélation entre les deux méthodes est suffisante (voir [6.2.2](#)).

#### 4) Calculer la statistique de correction de biais pour chaque classe de correction de biais

Le degré d'accord des résultats moyens obtenus pour chaque méthode est évalué en utilisant les sommes pondérées des carrés des résidus appropriées. Ces sommes des carrés sont d'abord calculées à partir des données sans correction de biais, puis avec une correction de biais constante, puis, si cela est approprié, avec une correction proportionnelle, et pour finir, avec une correction linéaire (proportionnelle + constante) (voir [6.3](#)).