RÉSOLUTION OENO 10/2005

GUIDE PRATIQUE POUR LA VALIDATION, LE CONTROLE QUALITE, ET L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE D'UNE METHODE D'ANALYSE ŒNOLOGIQUE ALTERNATIVE

L'ASSEMBLEE GENERALE,

VU l'article 2 paragraphe 2 iv de l'accord du 3 avril 2001 portant création de l'organisation internationale de la vigne et du vin

SUR PROPOSITION de la Sous-Commission des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins,

DECIDE : d'introduire dans l'annexe E du Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts le Guide suivant qui annule et remplace la résolution Oeno 6/99 « protocole de validation d'une méthode d'analyse usuelle par rapport à la méthode de référence OIV »

Guide pratique pour la validation, le contrôle qualité, et l'estimation de l'incertitude d'une méthode d'analyse œnologique alternative

Guide pratique pour la validation, le contrôle qualité, et l'estimation de l'incertitude d'une méthode d'analyse œnologique alternative

1. Objet

2. Préambule et champ d'application

3. Vocabulaire général

4. Principes généraux

4.1. Méthodologie

4.2. Définition de l'erreur de mesure

5. Validation d'une méthode

5.1. Méthodologie

5.2. Première étape : champs d'application de la méthode

5.2.1. Définition des matrices analysables

5.2.2. Limite de détection et de quantification

5.2.2.1. Définition normative

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5.2.2.2. Documentation de référence
5.2.2.3. Application
5.2.2.4. Mode opératoires
5.2.2.4.1. Détermination sur blanc
5.2.2.4.1.1. Champs d'application
5.2.2.4.1.2. Protocole de base et calculs
5.2.2.4.2. Approche par l'étude de linéarité
5.2.2.4.2.1. Champs d'application
5.2.2.4.2.2. Protocole de base et calculs
5.2.2.4.3. Approche graphique issue du bruit de fond de l'enregistrement
5.2.2.4.3.1. Champs d'application
5.2.2.4.3.2. Protocole de base et calcul
5.2.2.4.4. Vérification d'une limite de quantification prédéterminée
5.2.2.4.4.1. Champs d'application
5.2.2.4.4.2. Protocole de base et calcul
5.2.3. Robustesse
5.2.3.1. Définition
5.2.3.2. Détermination
5.3. Seconde partie : étude de l'erreur systématique
5.3.1. Etude de linéarité
5.3.1.1. Définition normative
5.3.1.2. Documents de référence
5.3.1.3. Application
5.3.1.4. Approche type ISO 11095
5.3.1.4.1. Protocole de base
5.3.1.4.2. Calculs et résultats
5.3.1.4.2.1. Définition du modèle de régression
5.3.1.4.2.2. Estimation des paramètres
5.3.1.4.2.3. Représentations graphiques
5.3.1.4.2.4. Test de l'hypothèse de linéarité
5.3.1.4.2.4.1. Définitions des erreurs liées à l'étalonnage
5.3.1.4.2.4.2. Test de Fischer-Snedecor
5.3.1.5. Approche ISO 8466

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5.3.1.5.1. Protocole de base
5.3.1.5.2. Calculs et résultats
5.3.1.5.2.1. Définition du modèle de régression linéaire
5.3.1.5.2.2. Définition du modèle de régression polynomial
5.3.1.5.2.3. Comparaison des écarts types résiduels
5.3.2. Spécificité
5.3.2.1. Définition normative
5.3.2.2. Application
5.3.2.3. Modes opératoires
5.3.2.3.1. Test des ajouts dosés
5.3.2.3.1.1. Champ d'application
5.3.2.3.1.2. Protocole de base
5.3.2.3.1.3. Calculs et résultats
5.3.2.3.1.3.1. Etude de la droite de régression $r = a + b.v$
5.3.2.3.1.3.2. Exploitation des résultats
5.3.2.3.1.3.3. Exemple de spécificité
5.3.2.3.2. Etude de l'influence d'autres composés sur le résultat du mesurage
5.3.2.3.2.1. Champ d'application
5.3.2.3.2.2. Protocole de base et calculs
5.3.3. Etude de la justesse de la méthode
5.3.3.1. Présentation de l'étape
5.3.3.1.1. Définition
5.3.3.1.2. Principes généraux
5.3.3.1.3. Documents de référence
5.3.3.2. Comparaison de la méthode alternativeà la méthode de référence OIV
5.3.3.2.1. Champs d'application
5.3.3.2.2. Justesse de la méthode alternativepar rapport à la méthode de référence
5.3.3.2.2.1. Définition
5.3.3.2.2.2. Domaine d'application
5.3.3.2.2.3. Protocole de base et calculs
5.3.3.2.2.4. Interprétation
5.3.3.3. Comparaison par essais interlaboratoires
5.3.3.3.1. Domaine d'application

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5.3.3.3.2. Protocole de base et calculs
5.3.3.3.3. Interprétation
5.3.3.4. Comparaison à des matériaux de référence
5.3.3.4.1. Domaine d'application
5.3.3.4.2. Protocole de base et calculs
5.3.3.4.3. Interprétation
5.4. Troisième partie : étude de l'erreur aléatoire
5.4.1. Principe général
5.4.2. Documents de référence
5.4.3. Fidélité de la méthode
5.4.3.1. Définition
5.4.3.2. Champs d'application
5.4.3.3. Cas théorique général
5.4.3.3.1. Protocole de base et calculs
5.4.3.3.1.1. Calculs avec plusieurs matériaux d'essai
5.4.3.3.1.2. Calculs avec 1 matériau d'essai
5.4.3.4. Répétabilité
5.4.3.4.1. Définitions
5.4.3.4.2. Champs d'application
5.4.3.4.3. Protocole de base et calculs
5.4.3.4.3.1. Cas général
5.4.3.4.3.2. Cas particulier applicable à 1 seule répétition
5.4.3.4.4. Comparaison des répétabilités
5.4.3.4.4.1. Détermination des répétabilités des deux méthodes
5.4.3.4.4.2. Test de Fischer-Snedecor
5.4.3.5. Reproductibilité intralaboratoire
5.4.3.5.1. Définition
5.4.3.5.2. Champs d'application
5.4.3.5.3. Protocole de base et calculs
6. Contrôle qualité des méthodes d'analyse (CIQ)
6.1. Documents de référence
6.2. Principes généraux
6.3. Les matériaux de référence

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

6.4. Contrôle des séries analytiques
6.4.1. Définition
6.4.2. Contrôle de justesse à partir de matériaux de référence
6.4.3. Fidélité intrasérie
6.4.4. Etalon interne
6.5. Contrôle du système d'analyse
6.5.1. Définition
6.5.2. Carte de Shewhart
6.5.2.1. Acquisition des données
6.5.2.2. Présentation des résultats et définition des limites
6.5.2.3. Exploitation de la carte de Shewhart
6.5.3. Comparaison interne des systèmes d'analyse
6.5.4. Comparaison externe du système d'analyse
6.5.4.1. Chaîne d'analyse de comparaison interlaboratoires
6.5.4.2. Comparaison à des matériaux de référence externes
6.5.4.2.1. Incertitude type du matériau de référence
6.5.4.2.2. Définition des limites de validité d'un mesurage du matériau de référence
7. Estimation de l'Incertitude de mesure
7.1. Définition
7.2. Documents de référence
7.3. Domaine d'application
7.4. Méthodologie
7.4.1. Définition du mesurande, et description de la méthode d'analyse quantitative
7.4.2. Analyse critique du processus de mesure
7.4.3. Calculs d'estimation de l'incertitude type (démarche intralaboratoire)
7.4.3.1. Principe
7.4.3.2. Calcul de l'écart type de reproductibilité intralaboratoire
7.4.3.3. Estimation de sources d'erreurs systématiques typiques non prises en compte dans les conditions de reproductibilité
7.4.3.3.1. Erreur de calibrage (ou d'étalonnage)
7.4.3.3.1.1. Mode opératoire
7.4.3.3.1.2. Calculs et résultats
7.4.3.3.1.3. Estimation de l'incertitude type associée à la droite de calibrage (ou

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

d'étalonnage)
7.4.3.3.2. Erreur de biais
7.4.3.3.2.1. Méthodes ajustées avec seul un matériau de référence certifié
7.4.3.3.2.2. Méthodes ajustées avec plusieurs matériaux référents (gammes de calibrages…)
7.4.3.3.3. Effet matrice
7.4.3.3.3.1. Définition
7.4.3.3.4. Effet échantillons
7.4.4. Estimation de l'incertitude type par essais interlaboratoires
7.4.4.1. Principe
7.4.4.2. Utilisation de l'écart type de reproductibilité interlaboratoire et intraméthode SR_{inter}*(méthode)*
7.4.4.3. Utilisation de l'écart type de reproductibilité interlaboratoire et interméthode SR_{inter}
7.4.4.4. Autres composantes au budget d'incertitude
7.5. Expression de l'incertitude élargie
REFERENCES
Annexe N°1
Table A- Loi de SNEDECOR
Annexe N°2
Table B - Loi de STUDENT

1. Objet

Le présent guide a pour but d'accompagner les laboratoires d'œnologie pratiquant l'analyse en série dans leurs démarches de validation, de contrôle qualité interne et d'estimation de l'incertitude des méthodes alternatives qu'ils mettent en œuvre

2. Préambule et champ d'application

La norme internationale ISO 17025, définissant « les prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais », précise que les laboratoires accrédités doivent, lorsqu'ils mettent en œuvre une méthode analytique usuelle, s'assurer de la qualité des résultats obtenus. Pour cela, elle indique plusieurs étapes. La première consiste à définir les exigences de la clientèle concernant le

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

paramètre considéré, afin de déterminer, par la suite, si la méthode utilisée répond bien à celles-ci. La seconde étape intègre, pour des méthodes non normalisées, modifiées ou développées par le laboratoire, une validation initiale. Une fois la méthode mise en application, les laboratoires doivent employer des moyens de contrôle et de raccordement qui permettent de surveiller la qualité des résultats obtenus. Enfin, ils doivent estimer l'incertitude associée aux résultats obtenus.

Afin de répondre à ces exigences, les laboratoires disposent d'un référentiel important constitué de nombreux guides et normes internationaux. Cependant, dans la pratique, l'application de ces textes s'avère délicate car, s'adressant à toutes les catégories de laboratoires d'étalonnage et d'essais, ils restent très généralistes et supposent, de la part du lecteur, des connaissances approfondies des règles mathématiques s'appliquant au traitement statistique des données.

Le présent guide a été rédigé à partir de ce référentiel international en prenant en compte les particularités propres aux laboratoires d'œnologie pratiquant, en routine, des analyses sur des séries d'échantillons de vin ou de moût. Le champ d'application étant ainsi délimité, un choix adapté et pertinent a pu être fait afin de ne conserver que les outils les plus adaptés à celui-ci. Le guide, issu du référentiel international, reste donc strictement en conformité avec celui-ci. Le lecteur aura cependant toute possibilité, d'approfondir tel ou tel point du guide en se référant aux normes et guides internationaux dont les références sont données dans chaque chapitre.

Les rédacteurs ont choisi de regrouper les différents outils permettant de répondre aux exigences de la norme ISO 17025 car il existe une évidente solution de continuité dans leur application et les données obtenues par les uns, peuvent souvent être utilisées pour les autres. En outre les moyens mathématiques mis en œuvre sont souvent proches.

Les différents chapitres incluent des exemples d'applications, pris dans des laboratoires d'œnologie utilisant ces outils.

Il est important de préciser que ce guide n'a pas la prétention d'être exhaustif. Il vise seulement à présenter, de façon aussi claire et applicable que possible, le contenu des exigences de la norme ISO 17025 et des moyens de base pouvant être mis en œuvre dans un laboratoire de routine pour y répondre. Chaque laboratoire reste parfaitement libre de compléter ces outils ou de les remplacer par d'autres qu'il jugerait plus performants ou plus adaptés.

Enfin, il convient d'attirer l'attention des utilisateurs sur le fait que les outils présentés ne constituent pas une fin en soi et que leur utilisation, de même que l'interprétation des résultats auxquels ils conduisent doivent toujours faire l'objet d'une approche critique. Ce n'est que dans ces conditions que leur pertinence sera assurée et que le

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

laboratoire pourra les utiliser comme outils de progrès de la qualité des analyses qu'il réalise.

3. Vocabulaire général

Les définitions indiquées ci-dessous sont à l'usage de ce document et sont issues des références normatives données en bibliographie.

Analyte

Objet de la méthode d'analyse

Blanc

Essai réalisé en l'absence de matrice (blanc réactif) ou sur une matrice qui ne contient pas l'analyte (blanc matrice).

Biais

Différence entre l'espérance de résultats d'essai et une valeur acceptée comme référence.

Budget d'incertitude

Liste des sources d'incertitude et de leurs incertitudes types associées, établie en vue d'évaluer l'incertitude type composée associée à un résultat de mesure.

Calibrage (d'un instrument de mesure) *(Gauging en anglais)*

Positionnement matériel de chaque repère (éventuellement de certains repères principaux seulement) d'un instrument de mesure en fonction de la valeur correspondante du mesurande.

NOTE Ne pas confondre « calibrage » et « étalonnage »

Condition de répétabilité

Conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essai identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.

Condition de reproductibilité (intralaboratoire)

Conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques, dans le même laboratoire, avec le même ou différents opérateurs et utilisant des calibrages différents, à des jours différents.

Ecart type expérimental

Pour une série de n mesurages du même mesurande, grandeur s caractérisant la dispersion des résultats, donnée par la formule :

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

x_i étant le résultat du $i^{ème}$ mesurage et $\bar{x}$ la moyenne arithmétique des n résultats considérés.

Annexe NA

Ecart-type de répétabilité

Ecart-type de nombreuses répétitions obtenues dans un seul laboratoire par un même opérateur sur un même instrument, c'est-à-dire dans des conditions de répétabilité.

Ecart-type de reproductibilité interne (ou variabilité intralaboratoire totale)

Ecart-type de répétitions obtenues dans un seul laboratoire avec la même méthode, en faisant intervenir plusieurs opérateurs ou instruments et, en particulier, en effectuant les mesures à des dates différentes, c'est-à-dire, dans des conditions de reproductibilité.

Erreur aléatoire

Résultat d'un mesurage moins la moyenne d'un nombre infini de mesurages du même mesurande, effectués dans les conditions de répétabilité.

Erreur de mesure

Résultat d'un mesurage moins une valeur vraie du mesurande.

Erreur systématique

moyenne qui résulterait d'un nombre infini de mesurages du même mesurande, effectués dans des condition de répétabilités, moins une valeur vraie du mesurande.

NOTE La notion d'erreur est une notion toute théorique dans la mesure où elle fait appel à des grandeurs qui ne sont pas accessibles dans la pratique, notamment les valeurs vraies des mesurandes. Par principe l'erreur est inconnue

Espérance mathématique

Pour une série de n mesurages du même mesurande, si n tend vers l'infini, la moyenne $\bar{x}$ tend vers l'espérance $E(x)$.

$$E(x) = n \lim_{n\to\infty} \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Etalonnage *(Calibration en anglais)*

Ensemble des opérations établissant dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquée par un appareil de mesure ou un système de mesure, ou les valeurs représentées par une mesure matérialisée, ou par un matériau de référence, et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisées par des étalons.

Evaluation intralaboratoire d'une méthode d'analyse

Action de soumettre une méthode d'analyse à une étude statistique intralaboratoire, fondée sur un protocole normalisé et/ou reconnu, et apportant la preuve que dans son domaine d'application, la méthode d'analyse satisfait à des critères de performance préétablis.

Dans le cadre du présent document, l'évaluation d'une méthode s'appuie sur une étude intralaboratoire qui comprend la comparaison à une méthode de référence.

Fidélité

Etroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées

NOTE 1 : La fidélité dépend uniquement de la distribution des erreurs aléatoires et n'a aucune relation avec la valeur vraie ou spécifiée.

NOTE 2 : La mesure de fidélité est exprimée à partir de l'écart type des résultats d'essais.

NOTE 3 :Le terme "résultats d'essai indépendants" signifie des résultats obtenus d'une façon non influencée par un résultat précédent sur le même matériau d'essai ou similaire. Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent de façon critique des conditions stipulées. Les conditions de répétabilité et de reproductibilité sont des ensembles particuliers de conditions extrêmes.

Grandeur (mesurable)

Attribut d'un phénomène, d'un corps ou d'une substance, qui est susceptible d'être distingué qualitativement et déterminé quantitativement.

Incertitude de mesure

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

Incertitude type ($u(x_i)$)

Incertitude du résultat d'un mesurage exprimée sous la forme d'un écart type.

Justesse

Etroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

NOTE : La mesure de la justesse est généralement exprimée en termes de biais.

Limite de détection

Plus petite quantité d'un analyte à examiner dans un matériau d'essai, pouvant être détectée et considérée comme différente de la valeur du blanc (avec une probabilité donnée), mais non nécessairement quantifiée. En fait, il faut prendre en compte deux risques :

- Le risque □ de considérer la substance présente dans le matériau d'essai alors que sa grandeur est nulle ;
- Le risque □ de considérer absente une substance alors que sa grandeur n'est pas nulle.

Limite de quantification

Plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un matériau d'essai pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une variabilité définie (coefficient de variation déterminé).

Linéarité

Capacité d'une méthode d'analyse, à l'intérieur d'un certain intervalle, à fournir une valeur d'information ou des résultats proportionnels à la quantité en analyte à doser dans le matériau d'essai pour laboratoire.

Cette proportionnalité s'exprime au travers d'une expression mathématique définie à priori.

Les limites de linéarité sont les limites expérimentales de grandeurs entre lesquelles un modèle d'étalonnage linéaire peut être appliqué avec un niveau de confiance connu (généralement pris égal à 1 %).

Matériau d'essai

Matériau ou substance sur lequel peut être appliqué un mesurage avec la méthode d'analyse considérée.

Matériau de référence

Matériau ou substance dont une ou plusieurs valeurs de la (des) propriété(s) est (sont) suffisamment homogène(s) et bien définie(s) pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage de l'appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage, ou l'attribution de valeurs aux matériaux.

Matériau de référence certifié

Matériau de référence, accompagné d'un certificat, dont une (ou plusieurs) valeur(s)

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

de la (des) propriété(s) a une réalisation exacte de l'unité dans laquelle les valeurs de propriété sont exprimés et pour laquelle chaque valeur certifiée est accompagnée d'une incertitude à un niveau de confiance indiqué.

Matrice

Ensemble des constituants du matériau d'essai autres que l'analyte.

Méthode d'analyse

Procédure écrite décrivant l'ensemble des moyens et modes opératoires nécessaires pour effectuer l'analyse de l'analyte, c'est-à-dire : domaine d'application, principe et/ou réactions, définitions, réactifs, appareillage, modes opératoires, expression des résultats, fidélité , rapport d'essai.

AVERTISSEMENT : Les expressions "méthode de dosage" et "méthode de détermination" sont parfois employées comme synonymes de l'expression "méthode d'analyse". Ces deux expressions ne doivent pas être employées dans ce sens.

Méthode d'analyse quantitative

Méthode d'analyse permettant de mesurer la quantité d'analyte présente dans le matériau d'essai pour laboratoire.

Méthode d'analyse de référence (méthode de type I ou de type II)

Méthode qui donne la valeur de référence acceptée de la grandeur de l'analyte à mesurer.

Méthode d'analyse alternative (non classifiée)

Méthode d'analyse de routine utilisée par le laboratoire et non considérée comme méthode de référence.

NOTE : Une méthode d'analyse alternative peut consister en une simplification de la méthode de référence.

Mesurage

Ensemble d'opérations ayant pour but de déterminer une valeur d'une grandeur.

NOTE : Le déroulement des opérations peut être automatique.

Mesurande

Grandeur particulière soumise au mesurage.

Moyenne

Pour une série de ***n*** mesurages du même mesurande, valeur moyenne, donnée par la formule :

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

x_i étant le résultat du $i^{éme}$ mesurage.

Résultat d'un mesurage

Valeur attribuée à un mesurande, obtenue par mesurage

Sensibilité

Rapport de la variation de la valeur d'information de la méthode d'analyse à la variation de la grandeur en analyte.

La variation de la grandeur en analyte est généralement obtenue en préparant différentes solutions étalons, ou en effectuant des ajouts de l'analyte dans une matrice.

NOTE 1 : Il convient d'éviter de définir, par extension, la sensibilité d'une méthode comme sa capacité à détecter de faibles grandeurs.

NOTE 2 : Une méthode est dite « sensible » si une faible variation de la grandeur ou de la quantité d'analyte entraîne une variation importante de la valeur d'information.

Signal de mesure

Grandeur qui représente le mesurande, et qui lui est fonctionnellement lié.

Spécificité

Propriété d'une méthode d'analyse de convenir exclusivement à la détermination de la grandeur de l'analyte considéré, avec la garantie que le signal mesuré provient seulement de l'analyte.

Tolérance

Ecart par rapport à la valeur de référence, défini par la laboratoire pour un niveau donné, dans lequel une valeur mesurée d'un matériau de référence sera acceptée.

Valeur d'une grandeur

Expression quantitative d'une grandeur particulière, généralement sous la forme d'une unité de mesure multipliée par un nombre.

Valeur vraie d'une grandeur

Valeur compatible avec la définition d'une grandeur particulière donnée.

NOTE 1 : C'est une valeur qu'on obtiendrait par un mesurage parfait

NOTE 2 : Toute valeur vraie est par nature indéterminée

Valeur de référence acceptée

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Valeur qui sert de référence, agréée pour une comparaison, et qui résulte :

a. D'une valeur théorique ou établie, fondée sur des principes scientifiques ;

b. D'une valeur assignée ou certifiée, fondée sur les travaux expérimentaux d'une organisation nationale ou internationale ;

c. D'une valeur de consensus ou certifiée, fondée sur un travail expérimental en collaboration et placé sous les auspices d'un groupe scientifique ou technique ;

Dans le cadre particulier du présent document, la valeur de référence acceptée (ou valeur conventionnellement vraie) du matériau d'essai est fournie par la moyenne arithmétique des valeurs de mesures répétées selon la méthode de référence.

Variance

Carré de l'écart type.

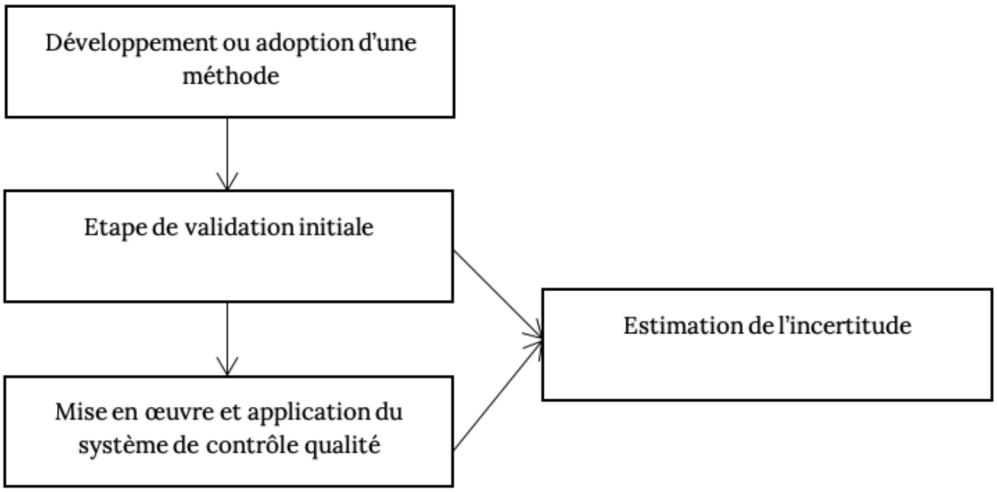
4. Principes généraux

4.1. Méthodologie

Lors de la mise en place d'une nouvelle méthode usuelle, le laboratoire met en œuvre un protocole qui comprend plusieurs étapes. La première étape, appliquée une seule fois de façon initiale, ou de façon périodique, est la validation de la méthode. Celle-ci est suivie d'un contrôle qualité permanent. L'ensemble des données acquises lors de ces deux étapes permettent d'évaluer la qualité de la méthode. **Les données acquises lors de ces deux étapes sont utilisées pour l'estimation de l'incertitude de mesure**. Celle-ci, évaluée régulièrement, constitue un indicateur de la qualité des résultats obtenus par la méthode concernée.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005



Toutes ces étapes sont liées et constituent une démarche globale qui permet d'évaluer et de contrôler les erreurs de mesure.

4.2. Définition de l'erreur de mesure

Tout mesurage réalisé à l'aide de la méthode étudiée donne un résultat. Celui-ci est inévitablement associé à une erreur de mesure, définie comme la différence entre le résultat obtenu et la valeur vraie du mesurande. Dans la pratique, **la valeur vraie du mesurande est inaccessible**, et on est amené à utiliser une valeur conventionnellement acceptée comme telle.

L'erreur de mesure comprend deux composantes :

Erreur de mesure

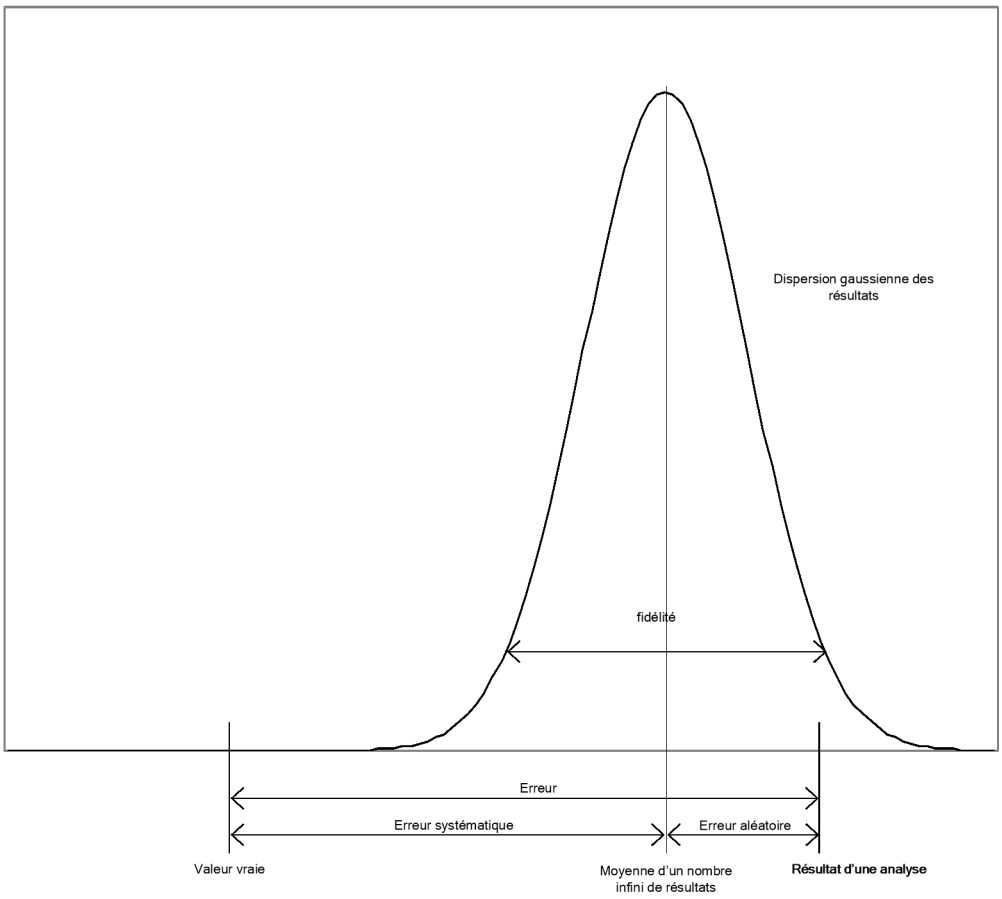
Valeur vraie = Résultat de l'analyse + Erreur systématique + Erreur aléatoire

L'erreur systématique se traduit en pratique par un biais par rapport à la valeur vraie, l'erreur aléatoire est l'ensemble des erreurs qui accompagnent l'application de la méthode.

La représentation de ces erreurs peut se faire graphiquement de la façon suivante :

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005



Les outils de validation et de contrôle qualité permettent d'évaluer les erreurs systématiques et les erreurs aléatoires, et de surveiller leurs évolutions dans le temps.

5. Validation d'une méthode

5.1. Méthodologie

La mise en œuvre de la validation passe par 3 étapes, dans lesquelles figurent des objectifs. Pour remplir ces objectifs, le laboratoire dispose d'outils de validation. Ces outils sont parfois multiples pour un objectif donné, et sont adaptés à différentes situations. Il incombe au laboratoire de faire le choix pertinent des outils, les plus adaptés à la méthode à valider.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Etapes	Objectifs	Outils de validation
Champs d'application		
	-Définir les matrices analysables	
	-Définir la gamme analysable	Limite de détection et de quantification
		Annexe NBEtude de robustesse
Erreur systématique		
ou biais	-Réponse linéaire dans l'échelle de valeurs analysables	Etude de linéarité
	-Spécificité de la méthode	Etude de spécificité
	-Justesse de la méthode	Comparaison à une méthode de référence
		Comparaison à des matériaux de référence
		Comparaison interlaboratoire
Erreur aléatoire		
	-Fidélité de la méthode	Etude de répétabilité
		Etude de reproductibilité intralaboratoire

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5.2. Première étape : champs d'application de la méthode

5.2.1. Définition des matrices analysables

La matrice est l'ensemble des constituants du matériau d'essai autres que l'analyte.

Dans le cas où ces constituants peuvent avoir une influence sur le résultat d'un mesurage, il convient que le laboratoire définisse les matrices sur lesquelles la méthode est applicable.

Par exemple, en œnologie, le dosage de certains paramètres peut être influencé par les diverses matrices possibles (vins, moûts, vins liquoreux...).

En cas de doute sur un effet matrice, des études plus approfondies pourront être réalisées dans le cadre de l'étude de spécificité.

5.2.2. Limite de détection et de quantification

Cette étape n'est évidemment pas applicable, et pas nécessaire pour les méthodes dont la limite basse ne tend pas vers 0, par exemple le titre alcoométrique volumique dans les vins, l'acidité totale dans les vins, le pH...

5.2.2.1. Définition normative

La limite de détection est la plus petite quantité du composé à doser pouvant être détectée mais non nécessairement quantifiée comme exacte. La limite de détection est un paramètre des essais limites.

La limite de quantification est la plus petite quantité du composé pouvant être dosé par la méthode.

5.2.2.2. Documentation de référence

- Norme NF V03-110, procédure de validation intralaboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence.
- Recueil international des méthodes d'analyse – OIV, Estimation de la limite de détection et de quantification d'une méthode d'analyse (Résolution oeno 7/2000).

5.2.2.3. Application

Le plus souvent dans la pratique, la limite de quantification est plus pertinente que la limite de détection, cette dernière étant par convention 1/3 de la première.

Il existe plusieurs approches permettant d'estimer les limites de détection et de

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

quantification :

- Détermination sur blanc
- Approche par l'étude de linéarité
- Approche graphique

Ces méthodes s'adaptent à diverses situations, mais il s'agit dans tous les cas d'approches mathématiques donnant des résultats n'ayant qu'une valeur informative. Il apparaît important, lorsque cela est possible, d'introduire une vérification de la valeur obtenue, par l'une de ces approches, ou estimée empiriquement, en utilisant le protocole de vérification d'une limite de quantification prédéterminée.

5.2.2.4. Mode opératoires

5.2.2.4.1. Détermination sur blanc

5.2.2.4.1.1. Champs d'application

Cette méthode peut s'appliquer quand l'analyse de blancs donne des résultats présentant un écart type non nul. L'opérateur pourra juger de l'opportunité d'utiliser des blancs réactifs, ou des blancs matrice.
Si le blanc, pour des raisons liées à un prétraitement non maîtrisé du signal, est parfois non mesurable ou n'offre pas de variation enregistrable (écart type de 0), la démarche peut être effectuée sur une très faible concentration en analyte, proche du blanc.

5.2.2.4.1.2. Protocole de base et calculs

Procéder à l'analyse de ***n*** matériaux d'essai assimilés à des blancs, ***n*** étant supérieur ou égal à 10.

- Calculer la moyenne des résultats x_i obtenus :

$$\bar{x}blanc = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

- Calculer l'écart type des résultats x_i obtenus :

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$$S_{blanc} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x}_{blanc})^2}{n-1}}$$

- A partir de ces résultats on définit conventionnellement la limite de détection par la formule :

$$L_d = \bar{x}_{blanc} + (3 \,.\, S_{blanc})$$

- A partir de ces résultats on définit conventionnellement la limite de quantification par la formule :

$$L_q = \bar{x}_{blanc} + (10 \,.\, S_{blanc})$$

Exemple : *Le tableau ci-dessous donne quelques résultats obtenus lors de la détermination de la limite de détection pour le dosage usuel du Dioxyde de soufre libre.*

N° du matériau d'essai	*X (en mg/l)*
1	*0*
2	*1*
3	*0*
4	*1.5*
5	*0*
6	*1*
7	*0.5*

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

8	*0*
9	*0*
10	*0.5*
11	*0*
12	*0*

Les valeurs calculées sont les suivantes :

- q = 12
- Mblanc = 0,375
- Sblanc = 0,528 mg/l
- LD = 1.96 mg/l
- LQ = 5.65 mg/l

5.2.2.4.2. Approche par l'étude de linéarité

5.2.2.4.2.1. Champs d'application

Cette méthode peut s'appliquer dans tous les cas, et obligatoirement quand la méthode d'analyse ne présente pas de bruit de fond. Elle utilise les données calculées lors de l'étude de linéarité.

NOTE : Cette approche statistique peut être biaisée et donner des résultats pessimistes lorsque la linéarité est calculée sur une échelle très large de valeurs de matériaux de référence, et dont les résultats des mesures présentent des écarts types variables. Dans un tel cas, une étude de linéarité restreinte à une échelle de valeurs basses, proche de 0 et de dispersion plus homogène permettra une estimation plus pertinente.

5.2.2.4.2.2. Protocole de base et calculs

Utiliser les résultats obtenus lors de l'étude de linéarité qui ont permis de calculer les paramètres de la fonction d'étalonnage $y = a + b.x$

Les données à récupérer de l'étude de linéarité sont (voir chapitre 5.3.1, étude de

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

linéarité) :

- Pente de la droite de régression:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - M_x)(y_i - M_y)}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - M_X)^2}$$

- Ecart type résiduel:

$$S_{res} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p}(yi,j - \hat{y}i,j)^2}{pn - 2}}$$

- Ecart type sur l'ordonnée à l'origine (à calculer) :

$$S_a = S_{res}\sqrt{\frac{1}{np} + \frac{M_x^2}{\sum_{i=1}^{n} p(x_i - M_x)^2}}$$

Les estimations de la limite de détection **LD**, et de la limite de quantification **LQ** se calculent selon les formules suivantes :

$DL = \frac{3 \times S_a}{b}$ Limite e détection estimée

$QL = \frac{10 \times S_a}{b}$ Limite de quantification estimée

Exemple : Estimation des limites de détection et de quantification du dosage de l'acide sorbique par électrophorèse capillaire, à partir de données de linéarité acquises sur une gamme de 1 à 20 mg.L_{-1}.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

X (ref)	Y1	Y2	Y3	Y4
1	*1.9*	*0.8*	*0.5*	*1.5*
2	*2.4*	*2*	*2.5*	*2.1*
3	*4*	*2.8*	*3.5*	*4*
4	*5.3*	*4.5*	*4.7*	*4.5*
5	*5.3*	*5.3*	*5.2*	*5.3*
10	*11.6*	*10.88*	*12.1*	*10.5*
15	*16*	*15.2*	*15.5*	*16.1*
20	*19.7*	*20.4*	*19.5*	*20.1*

Nombre de matériaux de référence
$n = 8$
Nombre de répliques
$p = 4$

Droite (y = a + b*x)

$b = 0.9972$

$a = 0.51102$

écart type résiduel:
$S_{res} = 0.588$

Ecart type sur l'ordonnée à l'origine
$S_a = 0.1597$

La limite de détection estimée est : $LD = 0.48\ mg.L^{-1}$

La limite de quantification estimée est : $LQ = 1.6\ mg.L^{-1}$

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5.2.2.4.3. Approche graphique issue du bruit de fond de l'enregistrement

5.2.2.4.3.1. Champs d'application

Cette démarche peut s'appliquer pour les méthodes d'analyse qui fournissent un enregistrement graphique (chromatographie...) présentant un bruit de fond. Les limites sont estimées à partir d'une étude du bruit de fond.

5.2.2.4.3.2. Protocole de base et calcul

Procéder à l'enregistrement de blancs réactifs en procédant par 3 séries de 3 injections à plusieurs jours d'intervalle.
Déterminer les valeurs suivantes :

- h_{max} plus grand écart d'amplitude en ordonnée du signal observé entre deux points d'acquisition, hors dérive, sur une distance égale à vingt fois la largeur à mi-hauteur du pic correspondant à la substance à rechercher, centrée sur le temps de rétention du composé étudié.
- R le facteur de réponse quantité / signal, exprimé en hauteur.

La limite de détection **LD**, et la limite de quantification **LQ** se calculent selon les formules suivantes :

- LD = 3 hmax R
- LQ = 10 hmax R

5.2.2.4.4. Vérification d'une limite de quantification prédéterminée

Cette approche permet de valider une valeur de quantification obtenue par approche statistique, ou éventuellement empiriquement.

5.2.2.4.4.1. Champs d'application

Cette méthode permet de vérifier qu'une limite de quantification donnée *a priori* est acceptable. Elle est applicable quand le laboratoire a la capacité de disposer d'au moins 10 matériaux d'essai comportant des quantités d'analyte connues, se situant au niveau de la limite de quantification estimée.
Dans le cas de méthodes au signal spécifique, non sensibles aux effets matrice, ces matériaux pourront être des solutions synthétiques dont la valeur de référence est

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

obtenue par formulation.

Dans les autres cas, il sera utilisé des vins (ou des moûts), dont la valeur du mesurande, obtenue par méthode de référence, sera égale à la limite à étudier. Il va de soit que dans ce cas, la limite de quantification de la méthode de référence doit être inférieure à cette valeur.

5.2.2.4.4.2. Protocole de base et calcul

Analyser ***n*** matériaux d'essai indépendants dont la valeur acceptée est égale à la limite de quantification à vérifier, ***n*** doit être au moins égal à 10.

- Calculer la moyenne des ***n*** mesurages :

$$\bar{x}_{LQ} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

- Calculer l'écart type des ***n*** mesurages :

$$S_{LQ} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x}_{LQ})^2}{n-1}}$$

Avec x_i *résultats du mesurage du* $i^{ème}$ *matériau d'essai.*

Les deux conditions suivantes doivent être respectées :

a. S'assurer que la grandeur moyenne mesurée $\bar{x}_{LQ}$ n'est pas différente de la limite de quantification prédéterminée *LQ* :

Si $\frac{|QL - \bar{x}_{QL}|}{\frac{S_{QL}}{\sqrt{n}}} < 10$ alors la limite de quantification *LQ* est jugée valable.

NOTE : 10 est une valeur purement conventionnelle relative au critère de la LQ.

b. S'assurer que la limite de quantification est différentes de 0 :

Si $5^{S_{QL}} < LQ$ alors la limite de quantification est différente de 0.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

La valeur 5 correspond à une valeur approchée d'élargissement de l'écart type en tenant compte du risque □ et du risque □ pour s'assurer que la LQ est différente de 0.

Cela revient à vérifier que le coefficient de variation pour *LQ* est inférieur à 20%.

NOTE 1 : Il est rappelé que la limite de détection est obtenue en divisant la limite de quantification par 3.

NOTE 2 : Il convient de vérifier que la valeur de S_{LQ} n'est pas trop grande (ce qui produirait un test artificiellement positif), et correspond effectivement à un écart type raisonnable de la variabilité des résultat au niveau considéré. C'est au laboratoire qu'il incombe de faire cette appréciation critique de la valeur de S_{LQ}.

Exemple : Vérification de la limite de quantification du dosage de l'acide malique par méthode enzymatique.

Limite de quantification estimée : 0.1 $g.L^{-1}$

Vin	Valeurs
1	*0.1*
2	*0.1*
3	*0.09*
4	*0.1*
5	*0.09*
6	*0.08*
7	*0.08*
8	*0.09*
9	*0.09*
10	*0.08*

Moyenne :*0.090*

Ecart type :*0.008*

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Première condition : $\frac{|LQ-\bar{x}_{QL}|}{\frac{s_{QL}}{\sqrt{n}}} = 3.87 < 10$ La limite de quantification à 0.1 est jugée valable.

Seconde condition : $5 . S_{LQ} = 0.04 < 0.1$ La limite de quantification est jugée significativement différente de 0.

5.2.3. Robustesse

5.2.3.1. Définition

La robustesse est la capacité, pour une méthode, de donner des résultats proches en présence de faibles changements de conditions expérimentales susceptibles de se produire dans l'utilisation de la procédure.

5.2.3.2. Détermination

Si un doute existe sur l'influence de la variation de paramètres opératoires, le laboratoire mettra en œuvre l'application scientifique des plans d'expérience qui permettra de faire jouer ces paramètres opératoires critiques dans le champ de variation susceptible d'être rencontré dans les conditions de la pratique. Ces tests sont dans la pratique lourds à mettre en oeuvre.

5.3. Seconde partie : étude de l'erreur systématique

5.3.1. Etude de linéarité

5.3.1.1. Définition normative

La linéarité d'une méthode est sa capacité à l'intérieur d'un certain intervalle, à fournir une valeur d'information ou des résultats proportionnels à la quantité en analyte à doser dans le matériau d'essai.

5.3.1.2. Documents de référence

- Norme NF V03-110, procédure de validation intralaboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence.
- Norme ISO 11095, Etalonnage linéaire utilisant des matériaux de référence.
- Norme ISO 8466-1 Qualité de l'eau – Etalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5.3.1.3. Application

L'étude de linéarité permet de définir un domaine de linéarité, et de le valider.

Cette étude est possible lorsque le laboratoire peut disposer de matériaux de référence stables dont les valeurs acceptées ont été acquises avec certitude (en théories ces valeurs devraient avoir une incertitude égale à 0). Il pourra donc s'agir de matériaux de référence interne dosés avec du matériel étalonné, de vins ou de moûts dont la valeur est donnée par la moyenne d'au moins 3 répétitions de la méthode de référence, de matériaux de référence externes, ou de matériaux de référence externes certifiés.

Dans ce dernier cas, et uniquement dans ce cas, cette étude permet également le raccordement de la méthode. Le plan d'expérience mené ici pourra alors être considéré comme un étalonnage.

Dans tous les cas, il convient de s'assurer que la matrice du matériau de référence est compatible avec la méthode.

Enfin, les calculs doivent être mis en œuvre avec le résultat final du mesurage, et non pas avec la valeur du signal.

Deux approches sont proposées ici :

- Approche type ISO 11095 dont le principe consiste à comparer l'erreur résiduelle à l'erreur expérimentale grâce à un test de Fischer. Cette démarche est surtout valable pour des gammes de travail relativement étroite (où le mesurande ne varie pas plus d'un facteur 10). D'autre part, dans des conditions expérimentales générant une erreur de reproductibilité faible, le test deviendra excessivement sévère. A contrario, dans le cas de conditions expérimentales médiocres, le test sera facilement positif et perdra également sa pertinence. Cette approche demande une bonne homogénéité du nombre des mesures sur toute la gamme étudiée.
- Approche type ISO 8466, dont le principe consiste à comparer l'erreur résiduelle produite par la régression linéaire, à l'erreur résiduelle produite par une régression polynomiale (d'ordre 2 par exemple) réalisée à partir des mêmes données. Si le modèle polynomial donne une erreur résiduelle significativement plus faible on pourra conclure à la non linéarité. Cette approche est indiquée notamment lorsqu'il existe un risque de grande dispersion expérimentale à l'une des deux extrémités du domaine. Elle est donc naturellement bien adaptée aux méthodes d'analyse des traces. Il n'est pas utile de travailler avec une homogénéité du nombre de mesure sur toute la gamme de travail, et il est même

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

recommandé de renforcer le nombre de mesures aux extrémités du domaine.

5.3.1.4. Approche type ISO 11095

5.3.1.4.1. Protocole de base

Il convient de mettre en œuvre un nombre ***n*** de matériaux de référence. Ce nombre sera supérieur à 3, il n'est cependant pas nécessaire d'aller au-delà de 10. Les matériaux de référence seront mesurés ***p*** fois, dans **des conditions de reproductibilité**, ***p*** sera supérieur à 3, un nombre de 5 étant généralement conseillé. Les valeurs acceptées de matériaux de référence devront être réparti de façon régulière sur l'échelle de valeurs étudiée. Le nombre de mesure doit être le même pour tous les matériaux de référence.

NOTE : Il est important que les conditions de reproductibilité fassent intervenir le maximum de sources potentielles de variabilité, au risque que le test conclue à la non-linéarité de façon excessive.

Les résultats sont consignés dans un tableau de la forme suivante :

Matériaux de référence	Valeur acceptée du matériau de référence	Valeurs mesurées				
		Réplique 1	...	Réplique j	...	Réplique p
1	x_1	y_{11}	...	y_{1j}	...	y_{1p}
...	...	...	...	...	...	...
i	x_i	y_{i1}	...	y_{ij}	...	y_{ip}
...	...	...	...	...	...	...
n	x_n	y_{n1}	...	y_{nj}	...	y_{np}

5.3.1.4.2. Calculs et résultats

5.3.1.4.2.1. Définition du modèle de régression

Le modèle à calculer et à tester est le suivant :

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$$y_{ij} = a + b \,.\, x_i + \varepsilon_{ij}$$

où

y_{ij} est la $j^{ième}$ réplique du $i^{ième}$ matériau de référence.

x_i est la valeur acceptée du $i^{iéme}$ matériau de référence.

b est la pente de la droite de régression.

a est l'ordonnée à l'origine de la droite de régression.

$a + b \,.\, x_i$ représente l'espérance de la valeur du mesurage du $i^{ième}$ matériau de référence.

ε_{ij} est l'écart entre y_{ij} et l'espérance de la valeur du mesurage du $i^{ième}$ matériau de référence.

5.3.1.4.2.2. Estimation des paramètres

Les paramètres de la droite de régression sont obtenus à partir des formules suivantes :

- Moyenne des ***p*** mesurages du $\boldsymbol{i^{ème}}$ matériau de référence

$$yi = \frac{1}{p}\sum_{j=1}^{p} y_{ij}$$

- Moyenne de toutes les valeurs acceptées des *n* matériaux de référence

$$M_x = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$$

- Moyenne de tous les mesurages

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$$M_y = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i$$

- Estimation pente ***b***

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - M_x)(y_i - M_y)}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - M_x)^2}$$

- Estimation ordonnée à l'origine ***a***

$$a = M_y - b \times M_x$$

- Valeur de régression associée au ***i*^ème^** matériau de référence

$$\hat{y}_i = a + b \times x_i$$

- Résidu e_i

$$e_{ij} = y_{ij} - \hat{y}_i$$

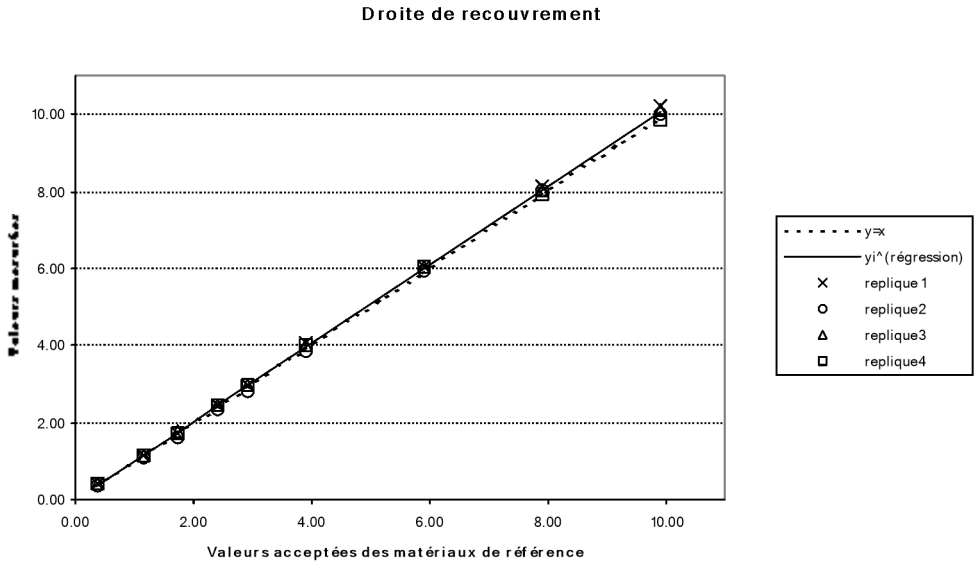
5.3.1.4.2.3. Représentations graphiques

Les résultats peuvent être présentés et analysés sous forme graphique. Deux types de représentations graphiques sont utilisées.

- Le premier type de graphique est la représentation des valeurs mesurées en fonction des valeurs acceptées de matériaux de référence. Il est également porté la droite de recouvrement calculée.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005



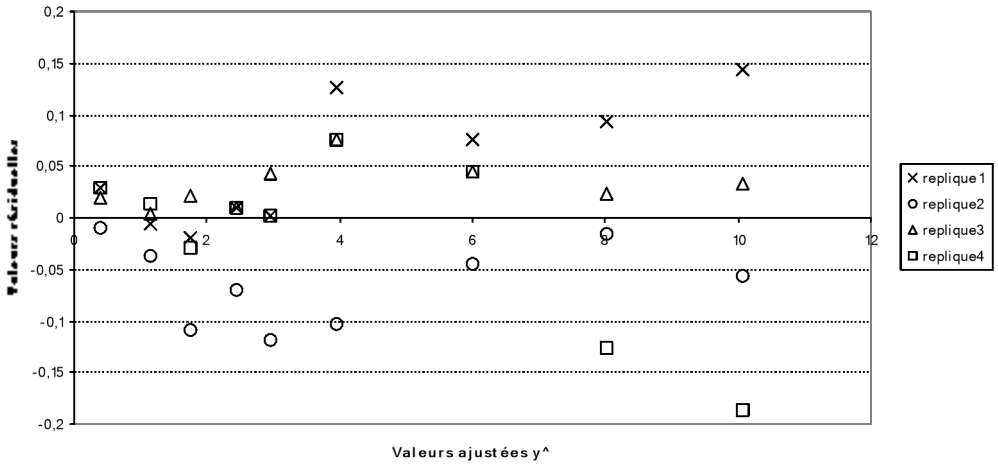
- Le second graphique réalisé est la représentation des valeurs résiduelles en fonction des valeurs estimées des matériaux de référence ($\hat{y}$) par la droite de recouvrement.

Ce graphique est un bon indicateur de l'écart par rapport à l'hypothèse de linéarité : le domaine de linéarité est valide si les valeurs résiduelles sont équitablement réparties entre les valeurs positives et les valeurs négatives.

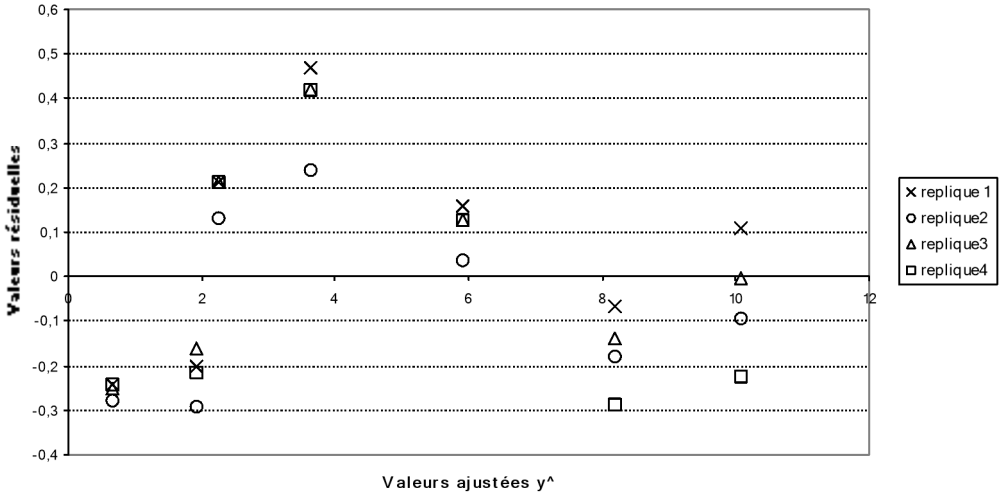
Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Valeurs résiduelles par rapport aux valeurs ajustées:
cas d'une méthode linéaire



Valeurs résiduelles par rapport aux valeurs ajustées :
cas d'une méthode non linéaire



En cas de doute sur la linéarité de la régression, un test de Fischer-Snedecor peut être appliqué pour tester l'hypothèse : « Le domaine de linéarité n'est pas valide », en plus de l'analyse graphique.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5.3.1.4.2.4. Test de l'hypothèse de linéarité

Il convient d'abord de définir plusieurs valeurs d'erreurs liées à l'étalonnage, que l'on pourra estimer à partir des données acquises au cours de l'expérience. A partir de ces résultats il est mis alors en œuvre un test statistique permettant de tester l'hypothèse de non validité du domaine de linéarité : il s'agit du test de Fischer-Snedecor.

5.3.1.4.2.4.1. Définitions des erreurs liées à l'étalonnage

Ces erreurs sont données sous la forme d'un écart type, constitué de la racine carrée d'un rapport entre une somme de carrée et un degré de liberté.

Erreur résiduelle

L'erreur résiduelle correspond à l'erreur entre les valeurs mesurées et la valeur donnée par la droite de régression.

La somme des carrés de l'erreur résiduelle est la suivante :

$$Q_{res} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p}(y_{ij} - \hat{y}_i)^2$$

Le nombre de degrés de liberté est *np-2*.

L'écart type résiduel est alors estimé par la formule :

$$S_{res} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p}(y_{ij} - \hat{y}_i)^2}{np-2}}$$

Erreur expérimentale

L'erreur expérimentale correspond à l'écart type de reproductibilité de l'expérimentation.

La somme des carrés de l'erreur expérimentale est la suivante :

$$Q_{exp} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p}(y_{ij} - y_i)^2$$

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Le nombre de degrés de liberté est *np-n*.
L'écart type expérimental (reproductibilté) est alors estimé par la formule :

$$S_{exp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p}(y_{ij} - y_i)^2}{np - n}}$$

NOTE Cette grandeur est parfois notée également S_R.

Défaut d'ajustement

L'erreur du défaut d'ajustement est l'erreur résiduelle retranchée de l'erreur expérimentale.
La somme des carrés du défaut d'ajustement est :

$$Q_{def} = Q_{res} - Q_{exp}$$

Ou encore

$$Q_{def} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p}(y_{ij} - \hat{y}_i)^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p}(y_{ij} - y_i)^2$$

Le nombre de degrés de liberté est n-2
L'écart type du défaut d'ajustement est estimé par la formule :

$$S_{def} = \sqrt{\frac{Q_{res} - Q_{exp}}{n - 2}}$$

Ou encore

$$S_{def} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p}(y_{ij} - \hat{y}_i)^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p}(y_{ij} - y_i)^2}{n - 2}}$$

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5.3.1.4.2.4.2. Test de Fischer-Snedecor

Le rapport $F_{obs} = \frac{S^2_{def}}{S^2_{exp}}$ suit la loi de Fischer-Snedecor avec les degrés de liberté *n-2, np-n.*

La valeur expérimentale calculée F_{obs} est comparée à la valeur limite : $F_{1-\alpha}(n-2,np-n)$, tirée de la table de la loi de Snedecor. La valeur de α généralement utilisée en pratique est de 5%.

Si $F_{obs} \geq F_{1-\alpha}$ l'hypothèse de non validité du domaine de linéarité est acceptée *(avec un risque d'erreur α de 5%).*

Si $F_{obs} < F_{1-\alpha}$ l'hypothèse de non validité du domaine de linéarité est refusée

Exemple : Etude de linéarité du dosage de l'acide tartrique par électrophorèse capillaire. 9 matériaux de référence sont utilisés, il s'agit de solutions synthétiques d'acide tartrique, titrées à partir d'une balance raccordée à des masses étalon.

Matériau ref.	Ti (ref)	Y1	Y2	Y3	Y4
1	*0.38*	*0.41*	*0.37*	*0.4*	*0.41*
2	*1.15*	*1.15*	*1.12*	*1.16*	*1.17*
3	*1.72*	*1.72*	*1.63*	*1.76*	*1.71*
4	*2.41*	*2.45*	*2.37*	*2.45*	*2.45*
5	*2.91*	*2.95*	*2.83*	*2.99*	*2.95*
6	*3.91*	*4.09*	*3.86*	*4.04*	*4.04*
7	*5.91*	*6.07*	*5.95*	*6.04*	*6.04*
8	*7.91*	*8.12*	*8.01*	*8.05*	*7.9*
9	*9.91*	*10.2*	*10*	*10.09*	*9.87*

Droite de régression

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Droite (y = a + b*x)

b = 1.01565

a = - 0.00798

Erreurs liées à l'étalonnage

Ecart type résiduel S_{res} = *0.07161*

Ecart type reproductibilité expérimentale S_{exp} = *0.07536*

Ecart type du défaut d'ajustement S_{def} = *0.0548*

Interprétation, test de Fischer-Snedecor

F_{obs} = *0.53* < $F_{1-\alpha}$ = *2.37*

L'hypothèse de non validité du domaine de linéarité est refusée

5.3.1.5. Approche ISO 8466

5.3.1.5.1. Protocole de base

Il convient de mettre en œuvre un nombre ***n*** de matériaux de référence. Ce nombre sera supérieur à 3, il n'est cependant pas nécessaire d'aller au-delà de 10. Les matériaux de référence seront mesurés plusieurs fois, dans **des conditions de reproductibilité**, ce nombre de mesures peut être faible au centre du domaine de l'étude (minimum = 2) et doit être plus élevé aux extrémités du domaine où un nombre de 4 minimum est généralement conseillé. Les valeurs acceptées de matériaux de référence devront être réparties de façon régulière sur l'échelle de valeurs étudiée.

NOTE : Il est important que les conditions de reproductibilité fassent intervenir le maximum de sources potentielles de variabilité.

Les résultats sont consignés dans un tableau de la forme suivante :

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Matériaux de référence	Valeur acceptée du matériau de référence	Valeurs mesurées				
		Réplique 1	Réplique 2	Réplique j	...	Réplique p
1	x_1	y_{11}	y_{12}	y_{1j}	...	y_{1p}
...	...	...	...	...	...	
i	x_i	y_{i1}	y_{i2}			
...	...	...	...	...	...	
n	x_n	y_{n1}	...	y_{nj}	...	y_{np}

5.3.1.5.2. Calculs et résultats

5.3.1.5.2.1. Définition du modèle de régression linéaire

Calculer le modèle de régression linéaire selon les calculs précédemment détaillés.
Il sera ensuite calculé l'écart type d'erreur résiduelle du modèle linéaire S_{res}, selon les calculs indiqués au § 5.3.1.4.2.4.1

5.3.1.5.2.2. Définition du modèle de régression polynomial

Est ici donné le calcul du modèle polynomial d'ordre 2
Il convient de déterminer les paramètres du modèle de régression polynomial d'ordre 2 applicable aux données du plan d'expérience.

$$y = ax^2 + bx + c$$

Il s'agit de déterminer les paramètres a, b, et c. Cette détermination est généralement automatisable dans les tableurs et logiciels de statistiques.
Les formules d'estimation de ces paramètres sont les suivantes :

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$$a = \frac{\sum_i x_i^2 y_i \left(N\sum_i x_i^2 - \left[\sum_i xi\right]^2 \right) - \sum_i x_i^3 \left(N\sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i \right) + \sum_i x_i^2 \left(\sum_i x_i y_i \sum_i x_i - \sum_i y_i \sum_i x_i^2 \right)}{\sum_i x_i^4 \left(N\sum_i x_i^2 - \left[\sum_i xi\right]^2 \right) - \sum_i x_i^3 \left(N\sum_i x_i^3 - \sum_i x_i^2 \sum_i x_i \right) + \sum_i x_i^2 \left(\sum_i x_i \sum_i x_i^3 - \left[\sum_i x_i^2\right]^2 \right)}$$

$$b = \frac{\sum_i x_i^4 \left(N\sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i \right) - \sum_i x_i^2 y_i \left(N\sum_i x_i^3 - \sum_i x_i^2 \sum_i x_i \right) + \sum_i x_i^2 \left(\sum_i y_i \sum_i x_i^3 - \sum_i x_i y_i \sum_i x_i^2 \right)}{\sum_i x_i^4 \left(N\sum_i x_i^2 - \left[\sum_i xi\right]^2 \right) - \sum_i x_i^3 \left(N\sum_i x_i^3 - \sum_i x_i^2 \sum_i x_i \right) + \sum_i x_i^2 \left(\sum_i x_i \sum_i x_i^3 - \left[\sum_i x_i^2\right]^2 \right)}$$

$$c = \frac{\sum_i x_i^4 \left(\sum_i x_i^2 \sum_i y_i - \sum_i x_i \sum_i x_i y_i \right) - \sum_i x_i^3 \left(\sum_i x_i^3 \sum_i y_i - \sum_i x_i^2 \sum_i x_i y_i \right) + \sum_i x_i^2 y_i \left(\sum_i x_i \sum_i x_i^3 - \left[\sum_i x_i^2\right]^2 \right)}{\sum_i x_i^4 \left(N\sum_i x_i^2 - \left[\sum_i xi\right]^2 \right) - \sum_i x_i^3 \left(N\sum_i x_i^3 - \sum_i x_i^2 \sum_i x_i \right) + \sum_i x_i^2 \left(\sum_i x_i \sum_i x_i^3 - \left[\sum_i x_i^2\right]^2 \right)}$$

Une fois le modèle établi on calculera les valeurs suivantes :

- valeur de régression associée au ***i***^{ème} matériau de référence $\hat{y}'_i$

$$\hat{y}'_i = ax^2 + bx + c$$

- résidu $\boldsymbol{e_{ij}}$

$$e'_{ij} = y_{ij} - \hat{y}_i$$

- L'écart type résiduel du modèle polynomial

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$$S'_{res} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p}(y_{ij} - \hat{y}'_i)^2}{np-2}}$$

5.3.1.5.2.3. Comparaison des écarts types résiduels

On calcule

$$DS^2 = (N-2)S^2_{res} - (N-3)S'^2_{res}$$

Puis

$$PG = \frac{DS^2}{S'^2_{res}}$$

La valeur PG est comparée à la valeur limite $F_{1-\alpha}$ donnée par la table de Fischer-Snedecor pour un niveau de confiance 1-α et pour degré de liberté 1 et (N-3)

NOTE : En général le risque α utilisé est 5%. Le test dans certains cas peut être optimiste et un risque de 10 % pourra s'avérer plus réaliste.

Si PG ≤ $F_{1-\alpha}$: la fonction d'étalonnage non linéaire ne donne pas un ajustement amélioré ; par exemple, la fonction d'étalonnage est linéaire.

Si PG > $F_{1-\alpha}$: l'étendue de travail doit être réduite le plus possible pour obtenir une fonction d'étalonnage linéaire : sinon, les valeurs d'information provenant des échantillons analysés doivent être évalués en utilisant une fonction d'étalonnage non linéaire.

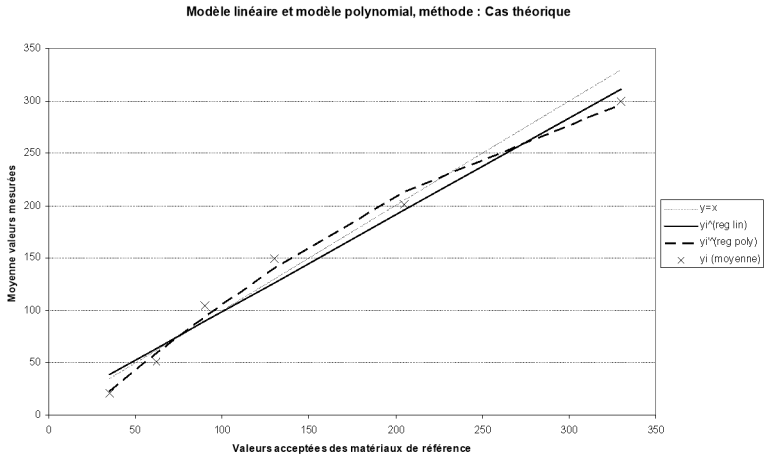
Exemple : Cas théorique.

	Ti (ref)	Y1	Y2	Y3	Y4
1	*35*	*22,6*	*19,6*	*21,6*	*18,4*
2	*62*	*49,6*	*49,8*	*53*	
3	*90*	*105,2*	*103,5*		

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

4	*130*	*149*	*149,8*		
5	*205*	*203,1*	*202,5*	*197,3*	
6	*330*	*297,5*	*298,6*	*307,1*	*294,2*



Régression linéaire

y = 1.48.x – 0.0015

S_{res} = 13.625

Régression polynomiale

y= - 0,0015x² + 1,485x - 27,2701

S'res=7,407

Test de Fischer

PG=10,534 > F(5%)=10,128

PG>F la fonction d'étalonnage linéaire ne peut être retenue

5.3.2. Spécificité

5.3.2.1. Définition normative

La spécificité d'une méthode est sa capacité à ne mesurer que le composé recherché.

5.3.2.2. Application

S'il existe un doute sur la spécificité de la méthode testée, le laboratoire pourra mettre

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

en œuvre des plans d'expérience visant à vérifier la spécificité. Sont ici proposés deux types d'expériences complémentaires qui pourront répondre à un grand nombre de cas rencontrés en oenologie.

- Le premier test est le test des ajouts dosés. Il permet de vérifier que la méthode mesure l'intégralité de l'analyte.
- Le second test permet de vérifier l'influence d'autres composés sur le résultat du mesurage.

5.3.2.3. Modes opératoires

5.3.2.3.1. Test des ajouts dosés

5.3.2.3.1.1. Champ d'application

Ce test permet de vérifier que la méthode mesure l'intégralité de l'analyte.

Le plan d'expérience se base sur des ajouts dosés du composé recherché. Il ne peut s'appliquer que sur les méthodes n'étant pas sensibles aux effets matrices.

5.3.2.3.1.2. Protocole de base

Il s'agit de retrouver de façon significative les grandeurs ajoutées sur des matériaux d'essai analysés avant et après les ajouts.

Effectuer des ajouts dosés variables sur ***n*** matériaux d'essai. La concentration initiale en analyte des matériaux d'essai, et les ajouts dosés sont choisis de façon à couvrir le domaine d'application de la méthode. Ces matériaux d'essais doivent être constitués des types de matrices appelées à être analysées en routine. Il est conseillé d'utiliser au minimum 10 matériaux d'essai.

Les résultats sont consignés dans un tableau de la forme suivante :

Matériau d'essai	**Grandeur avant ajout** (x)	**Grandeur ajoutée** (v)	**Grandeur après ajout** (w)	**Grandeur retrouvée** (r)
1	x_1	v_1	w_1	$r_1 = w_1 - x_1$
...	...	...	...	...

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

i	x_i	v_i	w_i	$r_i = w_i - x_i$
...	...	...	...	...
n	X_n	V_n	w_n	$r_p = w_n - x_n$

NOTE 1 : Un ajout est réalisé avec une solution étalon pure. Il est conseillé de choisir cet ajout du même ordre que la grandeur du matériau d'essai sur lequel il est effectué. C'est pourquoi les matériaux d'essai les plus concentrés doivent être dilués pour rester dans le domaine d'application de la méthode.

NOTE 2 : Il est conseillé de préparer les ajouts à partir de solutions étalons indépendantes, de façon à éviter toute erreur systématique.

NOTE 3 : La qualité des valeurs x et w peuvent être améliorées en utilisant plusieurs répétitions.

5.3.2.3.1.3. Calculs et résultats

Le principe de la mesure de la spécificité consiste à étudier la droite de régression $\boldsymbol{r = a + b.v}$ et vérifier que la pente $\boldsymbol{b}$ est équivalente à 1 et que l'ordonnée à l'origine $\boldsymbol{a}$ est équivalente à 0.

5.3.2.3.1.3.1. Etude de la droite de régression $r = a + b.v$

Les paramètres de la droite de régression sont obtenus à partir des formules suivantes :

- Moyenne des grandeurs ajoutées $\bar{v}$

$$\bar{v} = \frac{\sum_{i=1}^{n} v_i}{n}$$

- Moyenne des grandeurs retrouvées $\bar{r}$

$$\bar{r} = \frac{\sum_{i=1}^{n} r_i}{n}$$

- Estimation pente $\boldsymbol{b}$

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n}(v_i - \overline{v})(r_i - \overline{r})}{\sum_{i=1}^{n}(v_i - \overline{v})^2}$$

- Estimation ordonnée à l'origine ***a***

$$a = \overline{r} - b.\overline{v}$$

- Valeur de régression associée au ***i^ème^*** matériau de référence $\hat{y}_i$

$$\hat{r}_i = a + b \times v_i$$

- Ecart type résiduel

$$S_{res} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(r_i - \hat{r}_i)^2}{n-2}}$$

- Ecart type sur la pente

$$S_b = S_{rs}\sqrt{\left(\frac{1}{\sum_{i=1}^{n}(v_i - \overline{v})^2}\right)}$$

- Écart type sur l'ordonnée à l'origine

$$S_a = S_{res}\sqrt{\left(\frac{1}{n} + \frac{\overline{v}^2}{\sum_{i=1}^{n}(v_i - \overline{v})^2}\right)}$$

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5.3.2.3.1.3.2. Exploitation des résultats

Il s'agit de conclure à l'absence d'interférences et à une spécificité acceptable. Ceci est vrai si la droite de recouvrement $r = a + bv$ est équivalente à la droite $y=x$.
Pour cela, deux tests sont réalisés :

- Test de l'hypothèse de la pente b de la droite de recouvrement équivalente à 1.
- Test de l'hypothèse de l'ordonnée à l'origine a équivalente à 0.

Ces hypothèses sont testées à l'aide d'un test de Student associé au risque d'erreur de 1% en général. Un risque de 5 % peut dans certains cas se révéler plus réaliste.
Soit $T_{\text{critique, bilatérale}}$[ddl ; 1%] correspondant à une variable bilatérale de Student associé au risque d'erreur de 1% pour un nombre ddl de degrés de liberté.
Etape 1 : calculs
Calcul du critère de comparaison sur la pente à 1

$$T_{obs} = \frac{|b-1|}{S_b}$$

Calcul du critère de comparaison sur l'ordonnée à l'origine à 0

$$T_{obs} = \frac{|a|}{S_a}$$

Calcul de la valeur critique de Student : $T_{\text{critique, bilatérale}}$[p-2 ; 1%]

Etape 2 : interprétation

- Si T_{obs} est inférieur à $T_{critique}$ alors la pente de la droite de régression est équivalente à 1
- Si T'_{obs} est inférieur à $T_{critique}$ alors l'ordonnée à l'origine de la droite de régression est équivalente à 0.
- Si les deux conditions sont vérifiées alors la droite de recouvrement est équivalent = $y=x$, et la méthode est considérée spécifique.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

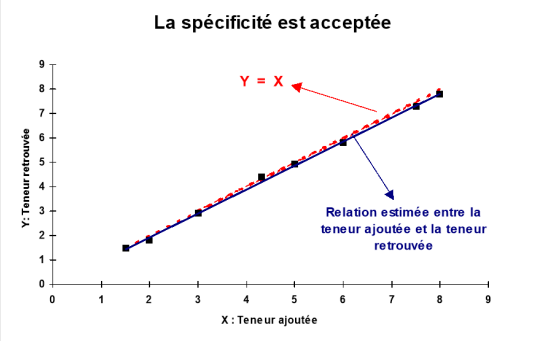
© OIV 2005

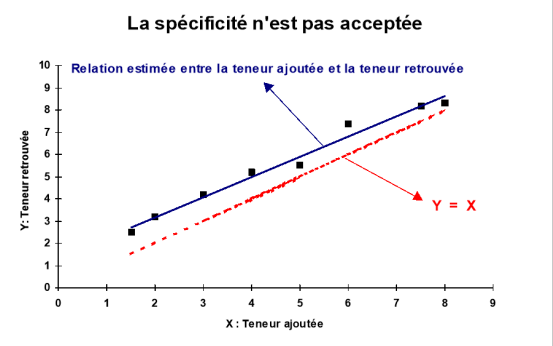
NOTE 1 : À partir de ces résultats, un taux de recouvrement moyen permettant de quantifier la spécificité pourrait être calculé. En aucun cas, il ne peut être employé pour "corriger" les résultats. En effet, si un biais significatif est mis en évidence, la méthode alternativene peut pas être validée par rapport un rendement de 100%.

NOTE 2 :Puisque le principe du test consiste à calculer une droite, il est important de prendre au moins trois niveaux d'ajout et de choisir correctement leur valeur afin d'obtenir un étalement optimal des points.

Représentation graphique de la droite de recouvrement

5.3.2.3.1.3.3. Exemple de spécificité





5.3.2.3.2. Etude de l'influence d'autres composés sur le résultat du mesurage

5.3.2.3.2.1. Champ d'application

Dans le cas où le laboratoire suspecte l'interaction de composés autres que celui analysé, un plan d'expérience pourra être mis en place pour tester l'influence de différents composés. Le plan d'expérience proposé ici permet la recherche de l'influence de composé définis *a priori* : par sa connaissance du process analytique, et son savoir faire, la laboratoire doit être à même de définir un certain nombre de composés susceptibles de se retrouver dans le vin, et pouvant influencer le résultat analytique.

5.3.2.3.2.2. Protocole de base et calculs

Analyser $\boldsymbol{n}$ vins en double, avant et après l'apport du composé suspecté d'avoir une influence sur le résultat analytique, $\boldsymbol{n}$ doit être au moins égal à 10.

On calculera les valeurs moyennes $\boldsymbol{Mx}_i$ des 2 mesures $\boldsymbol{x}_i$ et $\boldsymbol{x}'_i$ effectuées avant apport

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

et les valeurs moyennes $\boldsymbol{My_i}$ des 2 mesures $\boldsymbol{y_i}$ et $\boldsymbol{y'_i}$ effectuées après apport, puis la différence $\boldsymbol{d_i}$ entres les valeurs $\boldsymbol{Mx_i}$ et $\boldsymbol{My_i}$.

Les résultats de l'expérience pourront être consignés dans le tableau suivant :

	$\boldsymbol{x}$: Avant apport		$\boldsymbol{y}$: Après apport		Moyennes		Différence
Echantillons	**Rep1**	**Rep2**	**Rep1**	**Rep2**	$\boldsymbol{x}$	$\boldsymbol{y}$	$\boldsymbol{d}$
1	x_1	x'_1	y_1	y'_1	Mx_1	My_1	$d_{1=}Mx_1-My_1$
…	…	…	…	…	…	…	…
i	x_i	x'_i	y_i	y'_i	Mx_i	My_i	$d_i=Mxi-My_i$
…	…	…	…	…	…	…	…
n	x_n	x'_n	y_n	y'_n	Mx_n	My_n	$d_n= Mx_n - My_n$

La moyenne des résultats avant apport $\boldsymbol{M_x}$

$$M_x = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} M_{xi}$$

La moyenne des résultats après apport $\boldsymbol{M_y}$

$$M_y = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} M_{yi}$$

Calculer la moyenne des différences M_d

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$$M_d = \sum_{i=1}^{n} \frac{d_i}{n} = M_y - Mx$$

Calculer l'écart type des différences S_d

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(d_i - M_d)^2}{n-1}}$$

Calculer le Z-score

$$Z_{score} = \frac{|M_d|}{S_d}$$

Interprétation

- Si Z_{score} est inférieur ou égal à 2, on peut considérer avec un risque de 5% que l'influence du composé ajouté est négligeable sur le résultat d'analyse.
- Si Z_{score} est supérieur à 2, on peut considérer avec un risque de 5% que le composé ajouté a une influence sur le résultat d'analyse.

NOTE : L'interprétation du Z_{score} est possible dans la mesure où il est fait l'hypothèse que les écarts suivent une loi normale avec 95% de confiance.

Exemple : Etude de l'interaction de composés susceptibles de se trouver dans les échantillons, sur le dosage du glucose fructose dans les vins par un calibrage infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

	Avant apport		+ 250 mg.L^{-1} sorbate de potassium		+ 1 g.L^{-1} acide salicylique		Différences	
vin	rep1	rep2	rep1	rep2	rep1	rep2	diff sorbate	diff salicylique

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

1	*6.2*	*6.2*	*6.5*	*6.3*	*5.3*	*5.5*	*0.2*	*-0.8*
2	*1.2*	*1.2*	*1.3*	*1.2*	*0.5*	*0.6*	*0.05*	*-0.65*
3	*0.5*	*0.6*	*0.5*	*0.5*	*0.2*	*0.3*	*-0.05*	*-0.3*
4	*4.3*	*4.2*	*4.1*	*4.3*	*3.8*	*3.9*	*-0.05*	*-0.4*
5	*12.5*	*12.6*	*12.5*	*12.7*	*11.5*	*11.4*	*0.05*	*-1.1*
6	*5.3*	*5.3*	*5.4*	*5.3*	*4.2*	*4.3*	*0.05*	*-1.05*
7	*2.5*	*2.5*	*2.6*	*2.5*	*1.5*	*1.4*	*0.05*	*-1.05*
8	*1.2*	*1.3*	*1.2*	*1.1*	*0.5*	*0.4*	*-0.1*	*-0.8*
9	*0.8*	*0.8*	*0.9*	*0.8*	*0.2*	*0.3*	*0.05*	*-0.55*
10	*0.6*	*0.6*	*0.5*	*0.6*	*0.1*	*0*	*-0.05*	*-0.55*

Sorbate de potassium	*Md =*	*0.02*	
	Sd =	*0.086*	
	Z_{score} =	*0.23*	*<2*
Acide salicylique	*Md =*	*-0.725*	
	Sd =	*0.282*	
	Z_{score} =	*2.57*	*>2*

En conclusion, on peut dire que le sorbate de potassium n'influence pas le dosage du glucose fructose par le calibrage IRTF étudiée ici. Par contre, l'acide salicylique présente une influence, et il conviendra de veiller à ce que les échantillons ne contiennent pas d'acide salicylique, pour rester dans le cadre de validité de le calibrage étudié.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5.3.3. Etude de la justesse de la méthode

5.3.3.1. Présentation de l'étape

5.3.3.1.1. Définition

Etroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée

5.3.3.1.2. Principes généraux

Lorsque la valeur de référence est issue d'un système certifié, l'étude de justesse pourra être considérée comme un raccordement. Il s'agira notamment de deux cas précis :

- Raccordement à des matériaux de référence certifiés : dans ce cas, cette étude de justesse pourra être menée conjointement avec l'étude de linéarité et d'étalonnage, en utilisant le plan d'expérience décrit pour cette dernière étude.
- Raccordement à une chaîne certifiée d'analyse de comparaison interlaboratoire.

Les autres cas qui utilisent des références non issues de systèmes certifiés, sont les plus courants dans les laboratoires d'œnologie de routine. Il conviendra alors de parler de comparaisons :

- Comparaison à une méthode de référence
- Comparaison aux résultats d'une chaîne non certifiée d'analyse de comparaison interlaboratoires.
- Comparaison à des matériaux de référence internes, ou externes non certifiés

5.3.3.1.3. Documents de référence

- Norme NF V03-110, Procédure de validation intralaboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence.
- Norme NF V03-115, Guide pour l'utilisation des matériaux de référence.
- Norme ISO 11095, Etalonnage linéaire utilisant des matériaux de référence.
- Norme ISO 8466-1, Qualité de l'eau – Etalonnage et évaluation des méthodes

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

d'analyse et estimation des caractères de performance

- Norme ISO 57025, Exactitude des résultats et méthodes de mesure

5.3.3.2. Comparaison de la méthode alternativeà la méthode de référence OIV

5.3.3.2.1. Champs d'application

Cette méthode s'appliquera dans le cas où le laboratoire pratique la méthode de référence OIV, ou éventuellement une méthode, raccordée, validée, et dont la qualité des performances sont connues et répondent aux besoins des clients du laboratoire.

Pour étudier la justesse entre les deux méthodes, il convient au préalable de s'assurer de la qualité de la répétabilité de la méthode à valider et la comparer à la méthode de référence. La méthodologie pour réaliser la comparaison des répétabilité est décrite dans le chapitre traitant de la répétabilité.

5.3.3.2.2. Justesse de la méthode alternativepar rapport à la méthode de référence

5.3.3.2.2.1. Définition

La justesse sera définie comme l'étroitesse de l'accord entre les valeurs obtenues par la méthode de référence et celle obtenue par la méthode usuelle, indépendamment des erreurs de fidélité des deux méthodes.

5.3.3.2.2.2. Domaine d'application

La justesse de la méthode alternativepar rapport à la méthode de référence s'établit sur un domaine d'application où les répétabilités des deux méthodes sont constantes.

Dans la pratique, il conviendra donc souvent de diviser la gamme de valeurs analysable en plusieurs tronçons ou « niveaux de gamme » (2 à 5), dans lesquels il pourra être raisonnablement estimé que les répétabilités des méthodes sont assimilables à une constante.

5.3.3.2.2.3. Protocole de base et calculs

Dans chaque niveau de gamme, la justesse sera déterminée à partir d'une série de ***n*** matériaux d'essai présentant des valeurs de concentration en analyte couvrant le niveau de gamme considéré. Un nombre minimum de 10 matériaux d'essai est nécessaire pour obtenir des résultats significatifs.

Chaque matériau d'essai sera analysé en double par les deux méthodes dans des conditions de répétabilité.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

On calculera les valeurs moyennes $\boldsymbol{Mx}_i$ des 2 mesures $\boldsymbol{x}_i$ et $\boldsymbol{x}'_i$ effectuées par la méthode alternativeet les valeurs moyennes $\boldsymbol{My}_i$ des 2 mesures $\boldsymbol{y}_i$ et $\boldsymbol{y}'_i$ effectuées par la méthode de référence, puis la différence $\boldsymbol{d}_i$ entres les valeurs $\boldsymbol{Mx}_i$ et $\boldsymbol{My}_i$.

Les résultats de l'expérience pourront être consignés dans le tableau suivant :

Matériau d'essai	$\boldsymbol{x}$: Méthode usuelle		$\boldsymbol{y}$: Méthode de référence		Moyennes		Différence
	Rep1	**Rep2**	**Rep1**	**Rep2**	$\boldsymbol{x}$	$\boldsymbol{y}$	$\boldsymbol{d}$
1	x_1	x'_1	y_1	y'_1	Mx_1	My_1	$d_1 = Mx_1 - My_1$
...	...	...	...	...	...	...	...
i	x_i	x'_i	y_i	y'_i	Mx_i	My_i	$d_i = Mxi - My_i$
...	...	...	...	...	...	...	...
n	x_n	x'_n	y_n	y'_n	Mx_n	My_n	$d_n = Mx_n - My_n$

Les calculs suivants seront mis en oeuvre

- La moyenne des résultats de la méthode alternative $\boldsymbol{M}_x$

$$M_x = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} M_{xi}$$

- La moyenne des résultats de la méthode de référence $\boldsymbol{M}_y$

$$M_y = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} M_{yi}$$

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

- Calculer la moyenne des différences $\boldsymbol{M_d}$

$$\mathbf{M_d} = \sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{n}} \frac{\mathbf{d_i}}{\mathbf{n}} = \mathbf{M_x} - \mathbf{M_y}$$

- Calculer l'écart type des différences $\boldsymbol{S_d}$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(d_i - M_d)^2}{n-1}}$$

- Calculer le $\boldsymbol{Z_{score}}$

$$Z_{score} = \frac{|M_d|}{S_d}$$

5.3.3.2.2.4. Interprétation

- Si $\boldsymbol{Z_{score}}$ est **inférieur** ou égal à 2.0, on peut conclure que la justesse d'une méthode par rapport à l'autre est satisfaisante, dans le niveau de gamme considéré, avec un risque d'erreur α = 5%.
- Si $\boldsymbol{Z_{score}}$ est **supérieur** à 2.0, on peut conclure que la méthode n'est pas juste par rapport à la méthode de référence, dans le niveau de gamme considéré, avec un risque d'erreur α = 5%.

NOTE L'interprétation du Z_{score} est possible dans la mesure où il est fait l'hypothèse que les écarts suivent une loi normale avec 95% de confiance.

Exemple : Etude de la justesse d'un calibrage IRTF pour le dosage du glucose et fructose par rapport à la méthode enzymatique. Le premier niveau de gamme couvre

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

l'échelle de 0 à 5 $g.L^{-1}$ et le second niveau de gamme couvre une échelle de 5 à 20 $g.L^{-1}$.

Vin	IRTF 1	IRTF2	Enz 1	Enz 2	di
1	*0*	*0.3*	*0.3*	*0.2*	*-0.1*
2	*0.2*	*0.3*	*0.1*	*0.1*	*0.2*
3	*0.6*	*0.9*	*0.0*	*0.0*	*0.7*
4	*0.7*	*1*	*0.8*	*0.7*	*0.1*
5	*1.2*	*1.6*	*1.1*	*1.3*	*0.2*
6	*1.3*	*1.4*	*1.3*	*1.3*	*0.0*
7	*2.1*	*2*	*1.9*	*2.1*	*0.0*
8	*2.4*	*0*	*1.1*	*1.2*	*0.1*
9	*2.8*	*2.5*	*2.0*	*2.6*	*0.3*
10	*3.5*	*4.2*	*3.7*	*3.8*	*0.1*
11	*4.4*	*4.1*	*4.1*	*4.4*	*0.0*
12	*4.8*	*5.4*	*5.5*	*5.0*	*-0.2*

Md	*0.13*	
Sd	*0.23*	
Z_{score}	*0.55*	*< 2*

Vin	IRTF 1	IRTF2	Enz 1	Enz 2	di

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

1	*5.1*	*5.4*	*5.1*	*5.1*	*0.1*
2	*5.3*	*5.7*	*5.3*	*6.0*	*-0.2*
3	*7.7*	*7.6*	*7.2*	*7.0*	*0.6*
4	*8.6*	*8.6*	*8.3*	*8.5*	*0.2*
5	*9.8*	*9.9*	*9.1*	*9.3*	*0.6*
6	*9.9*	*9.8*	*9.8*	*10.2*	*-0.1*
7	*11.5*	*11.9*	*13.3*	*13.0*	*-1.4*
8	*11.9*	*12.1*	*11.2*	*11.4*	*0.7*
9	*12.4*	*12.5*	*11.4*	*12.1*	*0.7*
10	*16*	*15.8*	*15.1*	*15.7*	*0.5*
11	*17.7*	*18.1*	*17.9*	*18.3*	*-0.2*
12	*20.5*	*20.1*	*20.0*	*19.1*	*0.7*

Md =	*0.19*	
Sd =	*0.63*	
Z_{score} =	*0.30*	*< 2*

Pour les deux niveaux de gamme, le Z_{score} est inférieur à 2. Le calibrage IRTF pour le dosage du glucose fructose étudiée ici, peut être considérée comme juste par rapport à la méthode enzymatique.

5.3.3.3. Comparaison par essais interlaboratoires

5.3.3.3.1. Domaine d'application

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Les essais interlaboratoire sont de deux types :

1. Les **études collaboratives** qui sont relatives à une seule méthode. Ces études sont réalisées pour la validation initiale d'une nouvelle méthode afin d'en définir principalement l'écart type de reproductibilité interlaboratoire $\boldsymbol{SR_{inter}(méthode)}$. La moyenne $\boldsymbol{m}$ pourra également être donnée.
2. Les chaînes de comparaison interlaboratoire, ou **essais d'aptitude**. Ces essais sont réalisés pour la validation d'une méthode adoptée par le laboratoire, et le contrôle qualité en routine (voir § 5.3.3.3). La valeur fournie est la moyenne interlaboratoire $\boldsymbol{m}$, ainsi que l'écart type de reproductibilité interlaboratoire et interméthode $\boldsymbol{SR_{inter}}$.

Dans le cadre de sa participation à une chaîne d'analyse, ou dans une étude collaborative, le laboratoire peut exploiter les résultats pour étudier la justesse d'une méthode afin d'assurer initialement sa validation, et son contrôle qualité en routine.
Si les essais interlaboratoire se font dans le cadre d'une organisation certifiée, ce travail de comparaison pourra permettre le raccordement de la méthode.

5.3.3.3.2. Protocole de base et calculs

Pour obtenir une comparaison suffisante, il convient d'utiliser un nombre minimum de 5 matériaux d'essai sur la période.
Pour chaque matériau d'essai, sont fournis deux résultats :

- La moyenne de tous les laboratoires ayant produits des résultats significatifs: $\boldsymbol{m}$
- L'écart type de reproductibilité interlaboratoire :$\boldsymbol{S_{R\text{-}inter}}$

Les matériaux d'essai sont analysés avec $\boldsymbol{p}$ répliques par le laboratoire, ces répliques étant réalisées dans des conditions de répétabilité. $\boldsymbol{p}$ doit être au moins égal à 2.
D'autre part, le laboratoire pourra vérifier que la variabilité intralaboratoire (reproductibilité intralaboratoire) est inférieure à la variabilité interlaboratoire (reproductibilité interlaboratoire) donnée par la chaîne d'analyse.
Pour chaque matériau d'essai, le laboratoire calcule le Z_{score}, donné par la formule suivante :

$$Z_{score} = \frac{|m_{lab} - m|}{S_{R-inter}}$$

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Les résultats pourront être consignés dans le tableau suivant :

Matériau d'essai	Rep1	Annexe NC...	Rep j	...	Rep p	Moyenne labo	Moyenne chaîne	Ecart-type	Z_{score}
1	x_{11}	...	x_{1j}	...	x_{1p}	$m_{labl}=\frac{\sum_{j=1}^{p} x_{1j}}{p}$	m_1	$S_{R\text{-inter}(1)}$	$Z_{score1}=\frac{\lvert m_{labl}-m_1\rvert}{S_{R-inter(1)}}$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
i	x_{i1}	...	x_{ij}	...	x_{ip}	$m_{labi}=\frac{\sum_{j=1}^{p} x_{ij}}{p}$	m_i	$S_{R\text{-inter}(i)}$	$Z_{scorei}=\frac{\lvert m_{labi}-m_i\rvert}{S_{R-inter(i)}}$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
n	x_{n1}	...	x_{nj}	...	x_{np}	$m_{labn}=\frac{\sum_{j=1}^{p} x_{nj}}{p}$	m_n	$S_{R\text{-inte}(n)}$	$Z_{scoren}=\frac{\lvert m_{labn}-m_n\rvert}{S_{R-inter(n)}}$

5.3.3.3.3. Interprétation

Si tous les Z_{score} sont inférieurs à 2, les résultats de la méthode étudiée pourront être jugés identiques à ceux obtenus par les laboratoires ayant donné des résultats significatifs.

NOTE L'interprétation du Z_{score} est possible dans la mesure où il est fait l'hypothèse que les écarts suivent une loi normale avec 95% de confiance.

Exemple : Une chaîne d'analyse interlaboratoire rend les résultats suivants pour le paramètre dioxyde de soufre libre, sur deux échantillons.

Echantillons	x_1	x_2	x_3	x_4	Moyenne labo	Moyenne chaîne	Ecart-type	Z_{score}
1	*34*	*34*	*33*	*34*	*33.75*	*32*	*6*	*0.29 <2*
2	*26*	*27*	*26*	*26*	*26.25*	*24*	*4*	*0.56 <2*

On peut conclure que sur ces deux échantillons, la comparaison à la chaîne d'analyse

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

est satisfaisante.

5.3.3.4. Comparaison à des matériaux de référence

5.3.3.4.1. Domaine d'application

Dans les situations où il n'existe pas de méthode de référence (ni d'autres méthodes) pour un paramètre donné, et que ce paramètre n'est pas traité par les chaînes d'analyse, la seule possibilité restante est la comparaison des résultats de la méthode à valider avec les valeurs acceptées de matériaux de référence internes ou externes.

Les matériaux de référence pourront par exemple être des solutions synthétiques établies avec une verrerie de classe A, et/ou du matériel de métrologie étalonné.

Dans le cas de matériaux de référence certifiés, la comparaison aura valeur de raccordement, et pourra être menée de pair avec l'étude d'étalonnage et de linéarité.

5.3.3.4.2. Protocole de base et calculs

Il convient de disposer de ***n*** matériaux de référence pour un niveau de gamme donné, dans lequel il pourra être raisonnablement estimé que la répétabilité est assimilable à une constante, ***n*** doit être au moins égal à 10.

Analyser en double chaque matériau de référence.

On calculera les valeurs moyennes Mx_i des 2 mesures x_i et x'_i effectuées par la méthode usuelle.

On définit T_i la valeur acceptée du i^{eme} matériau de référence.

Les résultats pourront être consignés dans le tableau suivant :

	x : Méthode usuelle			***T***: Valeur acceptée du matériau de référence	Différence
Matériau de référence	**Rep1**	**Rep2**	**Moyenne x**		***d***
1	x_1	x'_1	Mx_1	T_1	$d_{1=}Mx_1-T_1$
…			…	…	…
i	x_i	x'_i	Mx_i	T_i	$d_i=Mxi-T_i$
…			…	…	…

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

n	x_n	x'_n	Mx_n	T_n	$d_n = Mx_n - T_n$

- La moyenne des résultats de la méthode alternative $\boldsymbol{M_x}$

$$M_x = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} M_{xi}$$

- La moyenne des valeurs acceptées des matériaux de référence $\boldsymbol{M_T}$

$$M_T = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} T_i$$

- Calculer la moyenne des différences M_d

$$M_d = \sum_{i=1}^{n} \frac{d_i}{n} = M_x - M_T$$

- Calculer l'écart type des différences $\boldsymbol{S_d}$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(d_i - M_d)^2}{n-1}}$$

- Calculer le Z-score

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$$Z_{score} = \frac{|M_d|}{S_d}$$

5.3.3.4.3. Interprétation

- Si Z_{score} est **inférieur** ou égal à 2.0, on peut conclure que la justesse de la méthode alternative par rapport aux valeurs acceptées du matériau de référence est bonne sur le niveau de gamme considéré.
- Si Z_{score} est **supérieur** à 2.0, on peut conclure que la méthode alternative n'est pas juste par rapport aux valeurs acceptées des matériaux de référence dans le niveau de gamme considéré.

NOTE L'interprétation du Z_{score} est possible dans la mesure où il est fait l'hypothèse que les écarts suivent une loi normale avec 95% de confiance.

Exemple : Il n'existe pas de méthode de référence pour comparer les résultats de l'analyse du Ethyl-4 Phénol (4-EP) par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Les résultats sont comparés aux valeurs acceptées de matériaux de référence constitués par des solutions synthétiques formulées par du matériel raccordé.

Matériau d'essai	Ti (ref)	Y1	Y2	Y3	Y4	My	d_i
1	*4.62*	*6.2*	*6.56*	*4.9*	*5.7*	*5.8*	*1.2*
2	*12.3*	*15.1*	*10.94*	*12.3*	*11.6*	*12.5*	*0.2*
3	*24.6*	*24.5*	*18*	*25.7*	*27.8*	*24.0*	*-0.6*
4	*46.2*	*48.2*	*52.95*	*46.8*	*35*	*45.7*	*-0.5*
5	*77*	*80.72*	*81.36*	*83.2*	*74.5*	*79.9*	*2.9*
6	*92.4*	*97.6*	*89*	*94.5*	*99.5*	*95.2*	*2.8*
7	*123.2*	*126.6*	*129.9*	*119.6*	*126.9*	*125.8*	*2.6*

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

8	*246.4*	*254.1*	*250.9*	*243.9*	*240.4*	*247.3*	*0.9*
9	*385*	*375.8*	*366.9*	*380.4*	*386.9*	*377.5*	*-7.5*
10	*462*	*467.5*	*454.5*	*433.3*	*457.3*	*453.2*	*-8.9*

- Md = -0.7
- Sd =. 4.16
- Z_{score} = 0.16

A la vue de ces résultats, les valeurs obtenues par la méthode d'analyse du 4-EP par GC-MS peuvent être considérées comme juste par rapport aux valeurs acceptées des matériaux de référence.

5.4. Troisième partie : étude de l'erreur aléatoire

5.4.1. Principe général

L'erreur aléatoire est approchée à partir des études de fidélité. La fidélité est calculée selon une méthodologie pouvant s'appliquer dans diverses conditions expérimentales, comprises entre celles de la répétabilité, et celles de la reproductibilité, qui constituent les conditions extrêmes de sa mesure.

L'étude de fidélité est un des éléments indispensable à l'étude de l'incertitude de mesure.

5.4.2. Documents de référence

- Norme ISO 5725, Exactitude des résultats et méthodes de mesure
- Norme NF V03-110, procédure de validation intralaboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence.

5.4.3. Fidélité de la méthode

5.4.3.1. Définition

Etroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

NOTE 1 : La fidélité dépend uniquement de la distribution des erreurs aléatoires et n'a aucune relation avec la valeur vraie ou spécifiée.

NOTE 2 : La mesure de fidélité est exprimée à partir de l'écart type des résultats d'essais.

NOTE 3 : Le terme "résultats d'essai indépendants" signifie des résultats obtenus d'une façon non influencée par un résultat précédent sur le même matériau d'essai ou similaire. Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent de façon critique des conditions stipulées. Les conditions de répétabilité et de reproductibilité sont des ensembles particuliers de conditions extrêmes.

Dans la pratique, on parlera de fidélité pour toutes les conditions expérimentales comprises entre les conditions de répétabilité et celles de reproductibilité.

5.4.3.2. Champs d'application

Sont ici détaillés les protocoles et les calculs depuis le cas théorique général, jusqu'aux cas particuliers de répétabilité et de reproductibilité. Cette approche exhaustive doit permettre d'appliquer l'étude de fidélité dans la grande majorité des situations des laboratoires.

L'étude de fidélité peut a priori s'appliquer sans difficulté à toutes les méthodes quantitatives.

Dans de nombreux cas, la fidélité n'est pas constante sur toute la gamme de validité de la méthode. Il convient alors de définir plusieurs tronçons ou « niveaux de gamme », dans lesquels il pourra être raisonnablement considéré que la fidélité est assimilable à une constante. Le calcul de fidélité sera alors réitéré pour chaque niveau de gamme.

5.4.3.3. Cas théorique général

5.4.3.3.1. Protocole de base et calculs

5.4.3.3.1.1. Calculs avec plusieurs matériaux d'essai

n matériaux d'essais sont analysés sur une période de temps assez longue avec plusieurs répliques, p_i étant le nombre de répliques du $i^{ème}$ matériau d'essai. Les matériaux d'essai doivent conserver des propriétés constantes au cours de la période considérée.

A chaque réplique, la mesure peut être réalisée avec k répétitions, (on ne considère pas ici le cas où le nombre de répétitions k peut être variable d'un matériau d'essai à l'autre, ce qui compliquerait encore plus les calculs).

Le nombre total des répliques devra être supérieur à 10, réparti sur l'ensemble des

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

matériaux d'essai.
Les résultats pourront être consignés dans le tableau suivant, (cas où $k = 2$)

Répliques	**1**		**...**		***j***		p_1		p_i		p_n	
Matériaux d'essai.												
1	x_{11}	x'_{11}	...	...	x_{1j}	x'_{1j}	x_{1p1}	x'_{1p1}				
...												
i	x_{i1}	x'_{i1}	...	...	x_{ij}	x'_{ij}	...	...	x_{ipi}	x'_{ipi}		
...												
n	x_{n1}	x'_{n1}	...	...	x_{nj}	x'_{nj}	...	...	...	...	x_{npn}	x'_{npn}

Dans cette situation, l'écart type de variabilité totale (ou écart type de fidélité S_v) est donnée par l'expression générale :

$$S_v = \sqrt{Var(\bar{x}_{ij}) + \left(1 - \frac{1}{k}\right) Var(répet)}$$

avec :
$Var(\bar{x}_{ij})$ variance de la moyenne des répétions des répliques de tous les matériaux d'essais.
$Var(répet)$ variance de la répétabilité de toutes les répétitions.

- Dans le cas où les matériaux d'essais ont été analysés en double à chaque réplique ($k = 2$), l'expression devient :

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$$S_v = \sqrt{Var(\bar{x}_{ij}) + \frac{Var(repeat)}{2}}$$

- Lorsqu'une seule mesure du matériau d'essai a été réalisée à chaque réplique (***k*** = 1), la variance de répétabilité est nulle, l'expression devient :

$$S_v = \sqrt{Var(\bar{x}_{ij})}$$

Calcul de $Var(\bar{x}_{ij})$

La moyenne des deux répliques x_{ij} et x'_{ij} est :

$$\bar{x}_{ij} = \frac{x_{ij} + x'_{ij}}{2}$$

Pour chaque matériau d'essai, la moyenne des ***n*** répliques est calculée :

$$M_{xi} = \frac{\sum_{j=1}^{pi} \bar{x}_{ij}}{p_i}$$

Le nombre de mesures différentes ***N*** est la somme des $\boldsymbol{p}_i$

$$N = \sum_{i=1}^{n} p_i$$

La variance $Var(\bar{x}_{ij})$ est alors donnée par l'équation suivante

$$Var(\bar{x}_{ij}) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{pi} (\bar{x}_{ij} - M_{xi})^2}{N - n}$$

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

NOTE Cette variance peut également être calculée à partir des variances de variabilité de chacun des matériaux d'essai : $Var_i(x_j)$. On emploie alors la relation suivante qui est strictement équivalente à la relation précédente :

$$Var(x_{ij}) = \frac{\sum_{i=1}^{n} (p_i - 1) \, . \, Var_i(x_j)}{N - n}$$

- Calcul de $Var\ (repeat)$

La variance de répétabilité est calculée comme une répétabilité classique avec ***N*** matériaux d'essai en double. Selon le calcul de répétabilité exposé dans le chapitre « répétabilité », pour ***k = 2*** la variance de répétabilité est :

$$Var\ (repeat) = \frac{\sum_{i=1}^{p} \sum_{j=1}^{n_i} w_{ij}^2}{2N}$$

Avec $w_{ij} = x_{ij} - x'_{ij}$

La fidélité ***v*** est calculée selon la formule :

$$v = 2\sqrt{2}.S_v = 2.8 \, . \, S_v$$

La valeur de fidélité ***v*** signifie que dans 95% des cas, l'écart entre deux valeurs obtenues par la méthode, dans les conditions définies sera inférieur ou égal à ***v***.

NOTE 1 : L'emploi et l'interprétation de ces résultats est possible dans la mesure où il est fait l'hypothèse que les écarts suivent une loi normale avec 95% de confiance.

NOTE 2 : On peut également définir une fidélité à 99 % avec $v=2.58\sqrt{2}.S_v=3.65.S_v$

5.4.3.3.1.2. Calculs avec 1 matériau d'essai

Dans cette situation, les calculs se simplifient. Il convient de procéder à ***p*** répliques de mesure du matériau d'essai, éventuellement avec une répétition de la mesure à chaque réplique. ***p*** doit être au moins égal à 10.

Dans les calculs suivants, on considère que la mesure se fait en double à chaque réplique.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

- La variance $Var(\bar{x}_{ij})$est alors donnée par l'équation suivante :

$$Var(\bar{x}_{ij}) = \frac{\sum_{i=1}^{p}(\bar{x}_i - M_x)^2}{p-1}$$

Avec :
$\bar{x}_i$ moyenne des deux répétitions de la réplique i
p nombre de répliques
Mx moyenne de toutes les répliques

- La variance $Var\ (repeat)$ est alors donnée par l'équation suivante :

$$Var\ (repeat) = \frac{\sum_{i=1}^{p} w_i^2}{2p}$$

Avec w_i : différence entre les deux répétitions de la réplique ***i***

5.4.3.4. Répétabilité

5.4.3.4.1. Définitions

La répétabilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'analyse indépendants entre eux obtenus avec la méthode considérée sur un même vin, dans le même laboratoire, avec le même opérateur utilisant le même matériel, dans un court intervalle de temps.

Ces conditions expérimentales seront appelées conditions de répétabilité.

La valeur de répétabilité **r** est la valeur en dessous de laquelle on peut estimer que se situe la différence absolue entre deux résultats d'analyse unique, obtenus dans les conditions de répétabilité définies ci-dessus, et ce, avec un niveau de confiance de 95 %.

L'écart type de répétabilité **Sr** est l'écart type des résultats obtenus dans les conditions de la répétabilité. C'est un paramètre de la dispersion des résultats, obtenu dans les conditions de la répétabilité.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5.4.3.4.2. Champs d'application

L'étude de répétabilité peut a priori s'appliquer sans difficulté à toutes les méthodes quantitatives, dans la mesure où les conditions de répétabilité peuvent être respectées.

Dans de nombreux cas, la répétabilité n'est pas constante sur toute la gamme de validité de la méthode. Il convient alors de définir plusieurs tronçons ou « niveaux de gamme », dans lesquels il pourra être raisonnablement considéré que la répétabilité est assimilable à une constante. Le calcul de répétabilité sera alors réitéré à chaque niveau de gamme.

5.4.3.4.3. Protocole de base et calculs

5.4.3.4.3.1. Cas général

Le nombre matériaux d'essai pourra être variable en fonction du nombre de répétitions. Dans la pratique on considèrera que le nombre de mesures tous matériaux d'essai confondus, devra être supérieur à 20. Il n'est pas nécessaire que les conditions de répétabilité soit maintenues d'un matériau d'essai à l'autre, mais toutes les répliques réalisées sur un même matériau d'essai devront être réalisés dans ces conditions de répétabilité.

La répétabilité reste un cas particulier du calcul de la fidélité

$$S_v = \sqrt{Var(\bar{x}_{ij}) + \frac{Var\,(repeat)}{2}}$$

La partie $Var\,(repeat)$ est naturellement égale à 0 (une seule mesure à chaque réplique), et le calcul se résume au calcul de $Var\,(x_{ij})$

$$S_r = \sqrt{Var\,(x_{ij})} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p_i}(\bar{x}_{ij} - M_{xi})^2}{N-n}}$$

La valeur ***r*** signifie que dans 95% des cas, l'écart entre deux valeurs acquises dans des conditions de répétabilité sera inférieur ou égal à ***r***.

5.4.3.4.3.2. Cas particulier applicable à 1 seule répétition

En pratique la situation la plus courante pour les systèmes automatisés est l'analyse de matériaux d'essai avec une seule répétition. Il convient d'utiliser au moins 10

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

matériaux de façon à atteindre les 20 mesures nécessaires. Les deux répliques de mesure d'un même matériau d'essai devront être réalisées dans des conditions de répétabilité.

Dans ce cas précis, le calcul de S_r se simplifie et devient :

$$S_r \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{q} w_i^2}{2p}}$$

Dans laquelle :

S_r = écart type de répétabilité

p = nombre de matériaux d'essai analysés en double

w_i = différences absolues entre doubles

La répétabilité **r** est calculée selon la formule :

$r = 2{,}8\ Sr$

Exemple : Pour la méthode alternative de dosage du Dioxyde de soufre libre envisagée, et pour une gamme de mesure de 0 à 50 mg/l, l'opérateur cherchera au moins 10 échantillons présentant des concentrations comprises entre ces valeurs et régulièrement réparties.

N° de l'échantillon	x_i *(en mg/l)*	x'_i *(en mg/l)*	W_i *(valeur absolue)*
1	*14*	*14*	*0*
2	*25*	*24*	*1*
3	*10*	*10*	*0*
4	*2*	*3*	*1*
5	*35*	*35*	*0*
6	*19*	*19*	*0*
7	*23*	*23*	*0*

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

8	*27*	*27*	*0*
9	*44*	*45*	*1*
10	*30*	*30*	*0*
11	*8*	*8*	*0*
12	*48*	*46*	*2*

Exemple : En reprenant les valeurs données dans le tableau ci-dessus, les résultats suivants sont obtenus :

q = 12

Sr = 0,54 mg/l

r = 1,5 mg/l

Ce résultat permet d'affirmer que, avec une probabilité de 95%, les résultats obtenus par la méthode à l'étude auront une répétabilité inférieure à 1,5 mg/l.

5.4.3.4.4. Comparaison des répétabilités

5.4.3.4.4.1. Détermination des répétabilités des deux méthodes

Pour estimer les performances d'une méthode, il peut être utile de comparer sa répétabilité à celle d'une méthode de référence.

Soit $S_{r\text{-}alt}$ l'écart type de répétabilité de la méthode usuelle, et $S_{r\text{-}ref}$ l'écart type de la répétabilité de la méthode de référence.

La comparaison est directe. Si la valeur de répétabilité de la méthode alternative est inférieure ou égale à celle de la méthode de référence, le résultat est favorable. Si elle est plus élevée, le laboratoire devra s'assurer que ce résultat reste conforme au cahier des charges qu'il a accepté pour la méthode concernée. Dans ce dernier cas, il pourra aussi appliquer un test de Fischer-Snedecor pour savoir si la valeur trouvée pour la méthode alternative est significativement supérieure à celle de la méthode de référence.

5.4.3.4.4.2. Test de Fischer-Snedecor

On calculera le rapport :

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$$F_{obs} = \frac{Sr^2_{alt}}{Sr^2_{ref}}$$

On utilisera la valeur critique de Snedecor avec un risque ▫ égal à 0,05 correspondant à la variable de Fischer au niveau de confiance 1- ▫, avec ▫$_1$=N(x)-n, et ▫$_2$=N(z)-m degrés de liberté : F(N(x)-n, N(y)-m, 1- ▫). Dans le cas d'une répétabilité calculée avec une seule répétition sur *p* matériaux d'essai pour la méthode alternative et *q* matériaux d'essai pour la méthode de référence, la variable de Fischer aura pour degré de liberté ▫$_1$=*p*, et ▫$_2$=*q*, soit : F(p, q, 1- ▫).

Interprétation du test :

1. **$F_{obs} > F_{1-▫}$ α**, la valeur de la répétabilité de la méthode alternative est significativement supérieure à celle de la méthode de référence**.**
2. **$F_{obs} < F_{1-▫}$ α**, on ne peut affirmer que la valeur de la répétabilité de la méthode alternative soit significativement supérieure à celle de la méthode de référence**.**

Exemple : *La valeur de l'écart type de répétabilité trouvée pour la méthode de dosage du Dioxyde de soufre libre est :*

Sr *= 0,54 mg/l*

Le laboratoire a effectué le dosage sur les mêmes matériaux d'essai par la méthode de référence OIV. La valeur de l'écart type de répétabilité trouvée dans ce cas est :

Sréf *= 0,39 mg/l*

$$F_{obs} = \frac{0.54^2}{0.39^2} = \frac{0.29}{0.15} = 1.93$$

▫ $_2$ *= 12*

▫ $_1$ *= 12*

$F_{1-▫}$ *= 2,69 > 1.93*

La valeur F_{obs} *obtenue est inférieure à la valeur* $F_{1-▫}$ *; on ne peut affirmer que la valeur de la répétabilité de la méthode alternative soit significativement supérieure à celle de la méthode de référence.*

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5.4.3.5. Reproductibilité intralaboratoire

5.4.3.5.1. Définition

La reproductibilité intralaboratoire est l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'analyse obtenus avec la méthode considérée sur un même vin, dans le même laboratoire, avec le même opérateur ou des opérateurs différents utilisant des courbes de calibrages différents, à des jours différents.

5.4.3.5.2. Champs d'application

Les études de reproductibilité peuvent être mises en œuvre sur les méthodes quantitatives, si le temps d'analyse est raisonnablement limité, s'il existe la capacité de détenir au moins un matériau d'essai stable dans le temps.

Dans de nombreux cas, la reproductibilité n'est pas constante sur toute la gamme de validité de la méthode. Il convient alors de définir plusieurs tronçons ou « niveaux de gamme », dans lesquels il pourra être raisonnablement considéré que la reproductibilité est assimilable à une constante. Le calcul de reproductibilité sera alors réitéré à chaque niveau de gamme.

5.4.3.5.3. Protocole de base et calculs

Le laboratoire choisira un ou plusieurs matériaux d'essais stables. Il appliquera la méthode régulièrement pendant une période au moins égale à un mois et conservera les résultats obtenus ($\mathbf{X_{ij}}$, **matériau *i*, réplique *j***). Un minimum de 5 répliques est souhaitable pour chaque matériau d'essai le nombre total minimum de répliques étant de 10. Les répliques pourront être analysées en double.

Le calcul de la fidélité s'applique intégralement pour le calcul de reproductibilité, en intégrant $Var\ (répét)$ si les mesures ont été réalisées en double.

La reproductibilité ***R*** est calculée selon la formule :

$\boldsymbol{R} = 2{,}8\ \boldsymbol{S_R}$

La valeur ***R*** signifie que dans 95% des cas, l'écart entre deux valeurs acquises dans des conditions de reproductibilité sera inférieur ou égal à ***R***.

Exemple : Etude de reproductibilité du dosage de l'acide sorbique dans les vins par entraînement à la vapeur et lecture par absorption à 256 nm.

Deux vins sorbatés différents ont été conservés pendant une période de 3 mois. Le dosage de l'acide sorbique a été réalisé à intervalles réguliers sur cette période, avec une répétition à chaque mesure.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

	Matériau d'essai 1		Matériau d'essai 2	
Répliques	**x1**	**x2**	**x1**	**x2**
1	*122*	*125*	*140*	*139*
2	*123*	*120*	*138*	*137*
3	*132*	*130*	*139*	*141*
4	*121*	*115*	*143*	*142*
5	*130*	*135*	*139*	*139*
6	*135*	*142*	*135*	*138*
7	*137*	*135*	*139*	*139*
8	*130*	*125*	*145*	*145*
9	*123*	*130*	*138*	*137*
10	*112*	*115*	*135*	*134*
11	*131*	*128*	*146*	*146*
12			*137*	*138*
13			*146*	*147*
14			*145*	*148*
15			*130*	*128*

$n = 2$

$p_1 = 11$

$p_2 = 15$

$N = 26$

$Var\ (x_{ij}) = 38.8$

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$Var\ (repet)$= 5.01

S_R = *6.35*

R = 17.8

6. Contrôle qualité des méthodes d'analyse (CIQ)

6.1. Documents de référence

- Résolution OIV Œno 19/2002 : Recommandations harmonisées pour le contrôle interne de qualité dans les laboratoires d'analyse.
- CITAC / EURACHEM : Guide pour la qualité en chimie analytique, Edition 2002
- Norme NF V03-115, Guide pour l'utilisation des matériaux de référence

6.2. Principes généraux

Il est rappelé qu'un résultat d'analyse est entaché de deux types d'erreur : l'erreur systématique traduite en terme de biais, et l'erreur aléatoire. Pour les analyses en séries, un autre type d'erreur peut être défini, qui peut tenir à la fois de l'erreur systématique et de l'erreur aléatoire : il s'agit de l'effet de série, illustré par exemple par la déviation du système de mesure au cours d'une série.

Le CIQ visera à la surveillance et à la maîtrise de ces trois erreurs.

6.3. Les matériaux de référence

Le CIQ se base essentiellement sur l'exploitation des résultats de mesurage de matériaux de référence. Le choix et la constitution de ceux-ci sont donc des étapes essentielles qu'il convient de maîtriser de façon à assurer un socle performant au système.

Un matériau de référence est défini par deux paramètres :

- Sa matrice
- L'assignation de sa valeur de référence

Plusieurs cas de figure sont possibles ; les cas rencontrés en œnologie sont regroupés dans le tableau à double entrée suivant :

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Matrice **Valeur de référence**	**Solution synthétique** Les solutions synthétiques permettent de constituer assez facilement des matériaux de référence. Elles ne sont pas compatibles avec les méthodes dont le signal n'est pas spécifiques, et qui sont sensibles aux effets matrice.	**Matrice naturelle (vin...)** Les matrices naturelles constituent les matériaux de référence les plus intéressant à priori car elles assurent d'éviter tout risque d'effet matrice pour les méthodes qui ne sont pas parfaitement spécifiques.	**Vin dopé** Un vin dopé est un vin ayant reçu un apport artificiel d'un analyte.
Valeur obtenue par formulation	Il convient que la solution soit réalisée selon les règles de métrologie. Il est rappelé que la valeur de formulation obtenue est sujette à une incertitude. L'application d'un tel cas de figure permet de surveiller la fidélité de la méthode, ainsi que sa justesse en un point par rapport à une référence étalonnée.	Sans objet	Cette méthode est applicable quand le vin de base est totalement dépourvu de l'analyte. Ces types de matériaux sont bien adaptés pour les adjuvants œnologiques non natifs dans le vin. Si le dopage est appliqué avec un constituant natif du vin, on ne peut plus considérer la matrice comme naturelle. Le dopage doit être réalisé selon les règles de métrologie. La valeur obtenue est sujette à une incertitude. Ce cas de figure permet de suivre la fidélité de la méthode, ainsi que sa justesse en un point. Il peut être appliqué aux méthodes sensibles aux effets matrice pour les composés non natifs du vin, mais pas dans le cas de composés natifs du vin.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Valeur externe au laboratoire	L'organisme fournisseur de la solution devra apporter des garanties de qualité et si possible être certifié. Les valeurs de référence seront accompagnées d'une valeur d'incertitude à un niveau de confiance indiqué. Ce cas de figure permet de suivre la fidélité d'une méthode, et de vérifier sa justesse en un point par rapport à la valeur externe. Ceci a valeur de raccordement en ce point si l'organisme fournisseur est accrédité pour la préparation du matériau de référence en question. Il ne peut pas être appliqué aux méthodes sensibles aux effets matrice.	La valeur externe a été déterminée sur le vin par une chaîne d'analyse interlaboratoires. Certains organismes proposent des échantillons conditionnés de vins dont les valeurs ont été ainsi déterminées. Cependant, dans certains cas, les vins ainsi présentés peuvent avoir été dopés et/ou stabilisés chimiquement. La matrice peut alors être affectée. Ce cas de figure permet de suivre la fidélité d'une méthode, et de vérifier sa justesse en un point par rapport à la valeur externe. Ceci a valeur de raccordement en ce point si la chaîne d'analyse fait l'objet d'une accréditation. Il peut être appliqué aux méthodes sensibles aux effets matrice	Il s'agit en pratique d'échantillons conditionnés de vins dopés et/ou chimiquement stabilisés proposés par des organismes. Ces matériaux ne peuvent pas prétendre constituer une matrice naturelle. Les valeurs de référence sont généralement générées par une chaîne d'analyse. Ce cas de figure permet de suivre la fidélité de la méthode, ainsi que sa justesse en un point par rapport à l'étalon externe. Ceci a valeur de raccordement en ce point si la l'organisme fournisseur fait l'objet d'une accréditation pour la préparation du matériau de référence en question. Il ne peut pas être appliqué aux méthodes sensibles aux effets matrice

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Valeur obtenue par une méthode de référence	Dans le cas où la solution synthétique n'est pas obtenue avec un matériel étalonné. La valeur de référence peut-être déterminée par l'analyse de la solution synthétique par méthode de référence. La mesure est réalisée au moins 3 fois. La valeur retenue est la moyenne des 3 résultats, dans la mesure où ils restent dans un intervalle inférieur à la répétabilité de la méthode. Le cas échéant, l'opérateur peut vérifier la cohérence du résultat obtenu avec la valeur de formulation de la solution. Ce cas de figure permet de suivre la fidélité d'une méthode, et de vérifier sa justesse en un point par rapport à la méthode de référence. Il ne peut pas être appliqué aux méthodes sensibles aux effets matrice.	La mesure est réalisée 3 fois avec la méthode de référence, la valeur retenue est la moyenne des 3 résultats, dans la mesure où ils restent dans un intervalle inférieur à la répétabilité de la méthode. Ce cas de figure permet de suivre la fidélité d'une méthode, et de vérifier sa justesse en un point par rapport à la méthode de référence. Il peut être appliqué aux méthodes sensibles aux effets matrice.	La mesure est réalisée 3 fois avec la méthode de référence, la valeur retenue est la moyenne des 3 résultats, dans la mesure où ils restent dans un intervalle inférieur à la répétabilité de la méthode. Ce cas de figure permet de suivre la fidélité d'une méthode, et de vérifier sa justesse en un point par rapport à la méthode de référence. Il peut être appliqué aux méthodes sensibles aux effets matrice pour les composés non natifs du vin, mais pas dans le cas de composés natifs du vin.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Valeur obtenue par la méthode à contrôler L'utilisation de la valeur instrument comme valeur de référence ne permet pas de contrôler la justesse. Une approche alternative devra alors être mise en place	La valeur de référence est mesurée par la méthode à contrôler. Le matériau est mesuré avec 10 répétitions, il sera vérifié que les écarts entre ces valeurs sont inférieurs à la valeur de répétabilité ; les valeurs les plus extrêmes peuvent éventuellement être retirées, sans dépasser deux valeurs retirées. Pour assurer la cohérence des valeurs obtenues lors des 10 répétitions, cette série sera contrôlée par des matériaux de contrôle établis lors d'une session précédente, placés en début et en fin de série. Ce cas de figure ne permet de suivre que la fidélité de la méthode, la justesse doit être suivie par une autre démarche.	La valeur de référence est mesurée par la méthode à contrôler. Le matériau est mesuré avec 10 répétitions, il sera vérifié que les écarts entre ces valeurs sont inférieurs à la valeur de répétabilité ; les valeurs les plus extrêmes peuvent éventuellement être retirées, sans dépasser deux valeurs retirées. Pour assurer la cohérence des valeurs obtenues lors des 10 répétitions, cette série sera contrôlée d'une part par des matériaux de contrôle établis lors d'une session précédente, placés en début et en fin de série. La valeur obtenue pourra également être comparée avec la valeur obtenue par la méthode de référence (au cours de 3 répétitions par exemple). L'écart entre les deux valeurs devra rester inférieur à la justesse calculée de la méthode alternative par rapport à la méthode de référence. Ce cas de figure a un intérêt notamment quand une méthode produit une erreur aléatoire reproductible propre à chaque échantillon, notamment en raison de la non spécificité du signal mesuré. Cette erreur est souvent minime et inférieure à l'incertitude, mais peut générer une erreur systématique si la méthode est ajustée sur une seule valeur. Ceci permet de suivre la fidélité de la méthode, la justesse devra être suivie par une autre approche. C'est la cas très notable de l'IRTF.	La valeur de référence est mesurée par la méthode à contrôler. Le matériau est mesuré avec 10 répétitions, il sera vérifié que les écarts entre ces valeurs sont inférieurs à la valeur de répétabilité ; les valeurs les plus extrêmes peuvent éventuellement être retirées, sans dépasser deux valeurs retirées. Pour assurer la cohérence des valeurs obtenues lors des 10 répétitions, cette série sera contrôlée par des matériaux de contrôle établis lors d'une session précédente, placés en début et en fin de série. Ce cas de figure ne permet que de suivre la fidélité de la méthode, la justesse doit être suivie par une autre démarche. Il peut être appliqué aux méthodes sensibles aux effets matrice pour les composés non natifs du vin, mais pas dans le cas de composés natifs du vin.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

6.4. Contrôle des séries analytiques

6.4.1. Définition

Une série analytique est un ensemble de mesurages réalisés dans des conditions de répétabilité.

Pour un laboratoire qui utilise majoritairement le mode d'analyse par série analytique il est nécessaire de vérifier le bon ajustement instantané de l'instrument de mesure et sa stabilité au cours de la série analytique.

Deux approches complémentaires sont possibles :

- L'utilisation de matériaux de référence (souvent appelés par extension « matériaux de contrôle »)
- L'utilisation d'un étalon interne notamment pour les méthodes séparatives.

6.4.2. Contrôle de justesse à partir de matériaux de référence

L'erreur systématique sera contrôlée par l'introduction de matériaux de référence, dont la valeur de référence a été assignée à partir de moyens externes à la méthode contrôlée.

La valeur mesurée du matériau de référence est associée à une tolérance, à l'intérieur de laquelle on accepte la valeur mesurée comme valide. Le laboratoire définit des valeurs de tolérance pour chaque paramètre et pour chaque système analytique. **Ces valeurs sont propres au laboratoire**.

Les matériaux de contrôle devront être choisis de façon à ce que leurs valeurs de référence correspondent aux niveaux de valeurs habituellement rencontrés pour un paramètre donné. Dans le cas où l'échelle de mesure est large, et où l'incertitude de mesure n'est pas constante sur l'échelle, il convient d'utiliser plusieurs matériaux de contrôle pour couvrir les différents niveaux de gamme.

6.4.3. Fidélité intrasérie

Lorsque les séries analytiques sont assez longues, il existe un risque de dérive du système analytique. Il convient alors de contrôler la fidélité intrasérie par l'utilisation d'un même matériau de référence positionné à intervalles réguliers dans la série. Les mêmes matériaux de contrôle que ceux utilisés pour la justesse pourront être exploités.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Il convient que l'écart des valeurs mesurées du même matériau de référence au cours de la série soit inférieur à la valeur de répétabilité *r* calculée pour un niveau de confiance de 95%.

NOTE Pour un niveau de confiance de 99% on pourra utiliser comme valeur $3.65.S_r$.

6.4.4. Etalon interne

Certaines méthodes séparatives permettent l'introduction d'un étalon interne dans le produit à analyser.

Il convient alors de procéder à l'introduction d'un étalon interne avec du matériel étalonné dont l'incertitude de mesure est connue.

L'étalon interne permet à la fois un contrôle de la justesse et un contrôle de la fidélité intrasérie. Il est à noter qu'une dérive affecte dans des proportions égales les signaux de l'analyte et de l'étalon interne, la valeur de l'analyte étant calculé avec la valeur du signal de l'étalon interne, l'effet de la dérive est annulé.

La série sera validée si les étalons internes sont à l'intérieur des tolérances définies.

6.5. Contrôle du système d'analyse

6.5.1. Définition

Il s'agit d'un contrôle complémentaire au contrôle des séries. Il s'en différencie par le fait que sont compilées des valeurs acquises sur des échelles de temps longues, et/ou comparées avec des valeurs issues d'autres systèmes d'analyse.

Nous développerons deux applications :

- Cartes de Shewhart pour le suivi de la stabilité du système d'analyse
- Comparaison interne et externe du système d'analyse

6.5.2. Carte de Shewhart

Les cartes de Shewhart sont des outils statistiques graphiques qui permettent de surveiller les dérives des systèmes de mesure, par l'analyse régulière, en pratique dans des conditions de reproductibilité, de matériaux de référence stables.

6.5.2.1. Acquisition des données

Un matériau de référence stable est mesuré pendant une période suffisamment longue, à des intervalles réguliers définis. Ces mesurages sont enregistrés et consignés dans les cartes de contrôle. Ils sont réalisés dans des conditions de reproductibilité, et

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

sont de fait exploitables pour le calcul de reproductibilité, et au-delà pour l'estimation de l'incertitude de mesure.

Les valeurs des paramètres analytiques des matériaux de référence choisis doivent se situer dans celles des gammes de mesure valide.

Les matériaux de référence sont analysés au cours d'une série analytique, si possible routinière, avec une position variable dans la série d'une fois à l'autre. En pratique, il est parfaitement possible d'utiliser les mesurages des matériaux de contrôle des séries pour alimenter les cartes de contrôle.

6.5.2.2. Présentation des résultats et définition des limites

Les résultats individuels sont comparés à la valeur acceptée du matériau de référence, et à l'écart type de reproductibilité du paramètre considéré, au niveau de gamme considéré.

Deux types de limites sont définis dans les cartes de Shewhart, les limites associées aux résultats individuels, et les limites associées à la moyenne.

Les limites définies pour les résultats individuels sont habituellement fondées sur les valeurs d'écart type de reproductibilité intralaboratoire pour le niveau de gamme considéré, elles sont de deux types :

- La limite d'alerte : $+/-2.S_R$.
- La limite d'action : $+/-3.S_R$.

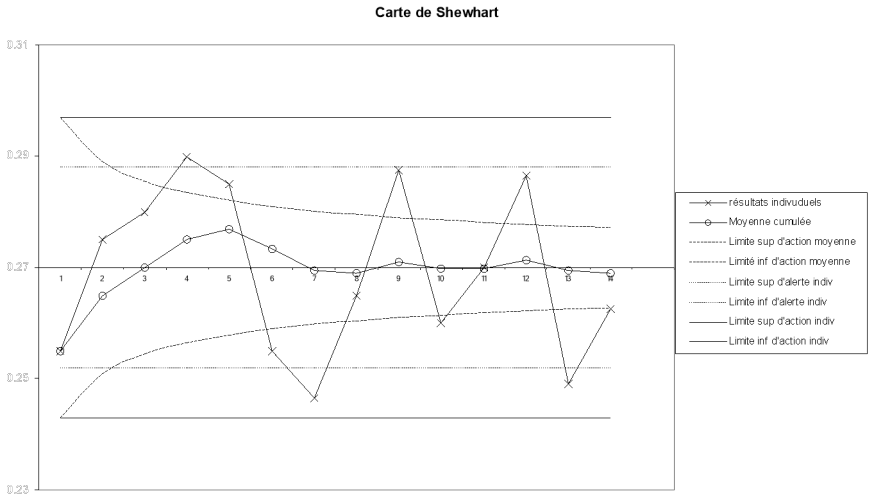
La limite définie pour la moyenne cumulée est d'autant plus étroite que le nombre de mesures est élevé.

- Cette limite est une limite d'action $+/-\frac{3.S_R}{\sqrt{n}}.n$ étant le nombre de mesures portées sur la carte.

NOTE Par soucis de lisibilité, la limite d'alerte de la moyenne cumulée ne figure que rarement sur la carte de contrôle, celle-ci aurait pour valeur $+/-\frac{2.S_R}{\sqrt{n}}$.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005



6.5.2.3. Exploitation de la carte de Shewhart

Nous donnons ci-dessous les critères d'exploitation les plus souvent utilisés. C'est aux laboratoires de définir plus précisément les critères qu'ils appliquent.

Une action corrective sur la méthode (ou l'appareil) sera engagée :

a. Si un résultat individuel est à l'extérieur des limites d'action des résultats individuels.

b. Si deux résultats individuels consécutifs sont situés à l'extérieur des limites d'alerte des résultats individuels.

c. Si de plus, l'analyse *a posteriori* des cartes de contrôle révèlent des dérives de la méthode dans trois cas de figure:

- Neuf points de résultats individuels consécutifs sont situés d'un même côté de la droite des valeurs de référence.
- Six points de résultats individuels successifs montent ou descendent.
- Deux points sur trois successifs sont situés entre la limite d'alerte et la limite d'action.

d. Si la moyenne arithmétique des ***n*** résultats enregistrés est au-delà d'une des limites d'action de la moyenne cumulée (ce qui met en

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

évidence une déviation systématique des résultats).

NOTE La carte de contrôle doit être reprise à ***n***=1 dès qu'une action corrective a été effectuée sur la méthode.

6.5.3. Comparaison interne des systèmes d'analyse

Dans un laboratoire qui dispose de plusieurs méthodes d'analyse pour un paramètre donné, il est intéressant de réaliser des mesurages de mêmes matériaux d'essai de façon à comparer les résultats. L'accord des résultats est jugé satisfaisant entre les deux méthodes si leur écart reste inférieur à 2 fois l'écart type de différence calculé en validation, et ce, avec un niveau de confiance de 95%.

NOTE : Cette interprétation est possible dans la mesure où il est fait l'hypothèse que les écarts suivent une loi normale avec 95% de confiance.

6.5.4. Comparaison externe du système d'analyse

6.5.4.1. Chaîne d'analyse de comparaison interlaboratoires

L'organisation des essais et des calculs est donnée dans le chapitre « comparaison à une chaîne d'analyse interlaboratoire ».

Au-delà de la vérification de la justesse par le Z_{score} les résultats pourront être analysés plus finement, notamment en ce qui concerne la position des valeurs du laboratoire par rapport à la moyenne. Si elles sont systématiquement d'un même côté de la moyenne pour plusieurs chaînes d'analyse successives, cela peut justifier pour le laboratoire la mise en œuvre d'actions correctives, même si le Z_{score} reste inférieur à la valeur critique.

NOTE L'interprétation du Z_{score} est possible dans la mesure où il est fait l'hypothèse que les écarts suivent une loi normale avec 95% de confiance.

Dans le cas où la chaîne d'intercomparaison fait l'objet d'une accréditation, ce travail de comparaison à valeur de raccordement.

6.5.4.2. Comparaison à des matériaux de référence externes

Le mesurage à intervalles réguliers de matériaux de référence externes permet également de surveiller l'apparition d'une erreur systématique (biais).

Le principe est de procéder au mesurage de matériaux de référence externes, et d'accepter ou de refuser la valeur en fonction de limites de tolérance. Ces limites sont définies à partir de la combinaison des incertitudes de la méthode contrôlée et de la

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

valeur de référence du matériau de référence.

6.5.4.2.1. Incertitude type du matériau de référence

Les valeurs de référence de ces matériaux sont accompagnées d'intervalles de confiance. Le laboratoire doit déterminer la nature de cette donnée, et en tirer le valeur de l'incertitude type de la valeur de référence $\boldsymbol{S_{ref}}$; en effet, plusieurs cas se présentent et doivent être distingués :

- Cas où l'incertitude ***a*** est donnée sous la forme d'un intervalle de confiance à 95% (incertitude élargie). Ceci signifie qu'on se place dans le cadre d'une loi normale. a constitue donc une « incertitude élargie » et correspond à 2 fois l'écart type $\boldsymbol{S_{ref}}$ de l'incertitude type des valeurs de référence des matériaux fournis

$$S_{ref} = \frac{a}{2}$$

- Cas de certificat, ou autre spécification, donnant des limites +/- ***a*** sans spécifier le niveau de confiance. On se place alors dans le cadre d'une dispersion rectangulaire, la valeur du mesurage X a la même chance de pendre une quelconque valeur dans l'intervalle ***ref+/- a***.

$$S_{ref} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

- Cas particulier de verrerie donnant des limites +/- ***a***. On se place dans le cadre d'une dispersion triangulaire.

$$S_{ref} = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

6.5.4.2.2. Définition des limites de validité d'un mesurage du matériau de référence

A l'incertitude type $\boldsymbol{S_{ref}}$ de la valeur du matériau de référence externe, s'ajoute

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

l'incertitude type de la méthode du laboratoire à contrôler, $S_{méthode}$. Ces deux sources de variabilité doivent être prises en compte pour la détermination des limites.
$S_{méthode}$ est calculée à partir de l'incertitude élargie de la méthode du laboratoire de la façon suivante :

$$S_{méthode} = \frac{incertitude}{2}$$

La limite de validité du résultat (avec un niveau de confiance à 95%) =

- $valeur\ de\ référence +/- 2.\sqrt{S_{ref}^2 + S_{méthode}^2}$

Exemple : Une solution tampon pH 7 est utilisée pour le contrôle d'un pH-mètre. L'intervalle de confiance donné par la solution pH est +/- 0.01, il est indiqué que cet intervalle de confiance correspond à l'incertitude élargie avec un niveau de confiance de 95%. Par ailleurs l'incertitude élargie du pH-mètre est de 0.024.

Les limites seront $+/- 2\sqrt{\left(\frac{0.01}{2}\right)^2 + \left(\frac{0.024}{2}\right)^2}$

Soit +/- **0.026** par rapport à la valeur de référence, et ce avec un niveau de confiance de 95%.

7. Estimation de l'Incertitude de mesure

7.1. Définition

Paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande.
En pratique, l'incertitude est exprimée sous la forme d'un écart type appelé incertitude type ***u(x)***, ou sous une forme élargie (avec k=2 généralement) ***U =+/- k.u***

7.2. Documents de référence

- Norme AFNOR ENV 13005 : 1999 – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure
- EURACHEM, 2000, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurment, ,

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

EURACHEM second edition 2000

- Norme ISO 5725 :1994 – Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure
- Norme ISO 21748 :2004 – Lignes directrices relatives à l'utilisation d'estimation de la répétabilité, de la reproductibilité et de la justesse dans l'évaluation de l'incertitude de mesure
- Perruchet C. et Priel M., Estimer l'incertitude, *Editions AFNOR, 2000*

7.3. Domaine d'application

L'incertitude apporte deux types d'information.

- D'une part, celle destinée aux clients du laboratoire en indiquant les écarts potentiels à prendre en compte pour interpréter un résultat d'analyse. Il convient de préciser cependant que cette information ne peut être utilisée comme un moyen d'évaluation externe du laboratoire.
- D'autre part, elle constitue un outil interne dynamique d'évaluation de la qualité des résultats d'analyse du laboratoire. Dans la mesure où son évaluation est régulière et effectuée à partir d'une méthodologie fixe et bien définie, elle permet de savoir si les écarts présentés par une méthode évoluent favorablement ou défavorablement (dans le cas de l'estimation à partir de données intralaboratoire exclusivement).

Le présent guide se restreint ici à apporter une méthodologie pratique dans le cadre de laboratoires d'œnologie traitant des analyses en série. Ces laboratoires disposent de données en nombre leur conférant une dimension statistique significative.

L'estimation des incertitudes peut ainsi se réaliser dans la majorité des cas à partir des données acquises dans le cadre des travaux de validation et de contrôle qualité (notamment avec les données des cartes de Shewhart). Ces données pourront être complétées par des plans d'expérience, notamment pour déterminer les erreurs systématiques.

Les référentiels décrivent deux grandes approches de la détermination de l'incertitude : l'approche intralaboratoire et l'approche interlaboratoire. Chacune fournit des résultats naturellement et significativement différents. Leur signification et leur interprétation ne peuvent pas être identiques.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

- **L'approche intralaboratoire** fournit un résultat propre à la méthode considérée, dans le laboratoire considéré. L'incertitude qui en résulte est un indicateur de la performance du laboratoire pour la méthode considérée. Elle répond à la question suivante du client : « quelle dispersion de résultat puis-je attendre de la part du laboratoire pratiquant la méthode».
- **L'approche interlaboratoire** utilise des résultats issus d'essais interlaboratoire, qui apportent une information de performance globale relative à la méthode.

Les laboratoires pourront utiliser les deux approches conjointement. Il sera alors intéressant de vérifier que les résultats obtenus en approche intralaboratoire donnent des valeurs inférieures aux valeurs de l'approche interlaboratoire.

7.4. Méthodologie

Le travail d'estimation de l'incertitude se déroule en 3 étapes fondamentales.

- Définition du mesurande, et description de la méthode d'analyse quantitative
- Analyse critique du processus de mesure
- Estimation de l'incertitude.

7.4.1. Définition du mesurande, et description de la méthode d'analyse quantitative

Il convient dans un premier temps de :

- Préciser clairement l'objet de la mesure
- Définir la grandeur mesurée
- Dans le cas où le mesurande serait obtenu par calcul à partir de grandeurs mesurées, on exprimera si possible la relation mathématique les reliant.
- Indiquer toutes les conditions opératoires.

Ces éléments figurent en principe dans les procédures du système qualité du laboratoire.

L'expression de la relation mathématique entre le mesurande et les grandeurs peut être dans certains cas (méthodes physiques...) très complexe, et il n'est pas forcément pertinent ni possible de les détailler intégralement.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

7.4.2. Analyse critique du processus de mesure

Il convient de recenser les sources d'erreur influençant le résultat final pour constituer le budget d'incertitude. On pourra estimer l'importance de chaque source, de façon à éliminer celles qui n'ont qu'une influence mineure négligeable. Cela se fait par estimation :

- Du degré de gravité de la dérive engendrée par une mauvaise maîtrise du facteur en question
- De la fréquence des problèmes potentiels
- De leur détectabilité.

Cette analyse critique pourra par exemple se faire selon la méthode des « 5M ».

Main d'œuvre ;

Effet opérateur

Matière :

Effet échantillon (stabilité, homogénéité, effets matrice), et consommables (réactifs, produits, solutions, matériaux de référence),...

Matériel :

Effet équipement (réponse, sensibilité, modes d'intégration, etc...), et matériel de laboratoire (balance, verrerie...),...

Méthode :

Effet application du mode opératoire (conditions opératoires, succession des opérations,...),...

Milieu :

Conditions ambiantes (température, pression, éclairage, vibration, rayonnement, humidité...),...

7.4.3. Calculs d'estimation de l'incertitude type (démarche intralaboratoire)

7.4.3.1. Principe

Dans le cas de laboratoires travaillant des séries importantes d'échantillons avec un nombre de méthode limité, une approche statistique basée sur la reproductibilité intralaboratoire, complémentée avec le calcul de sources d'erreurs non prises en compte dans les conditions de reproductibilité intralaboratoire, apparaît être l'approche la plus adaptée.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Un résultat d'analyse s'écarte de la valeur vraie sous l'effet de deux sources d'erreur. Les erreurs systématiques et les erreurs aléatoires.

Résultat de l'analyse = Valeur vraie + Erreur systématique + Erreur aléatoire

L'incertitude va caractériser la dispersion du résultat de l'analyse. Ceci se traduit sous la forme d'un écart type.

Variabilité (résultat d'analyse) = incertitude

Variabilité (valeur vraie) = 0

Variabilité (Erreur systématique) = $\sqrt{\sum S^2_{erreurs_systématiques}}$

Variabilité (Erreur aléatoire) = $\boldsymbol{S_R}$ (Ecart type de reproductibilité intralaboratoire)

Les écarts type s'additionnant au carré, l'estimation de l'incertitude type ***u(x)*** prend la forme suivante :

$$u(x) = \sqrt{\sum u^2_{(erreurs_systématiques)} + S^2_R}$$

Les sources d'erreurs non intégrables dans les conditions de reproductibilité intralaboratoire, c'est à dire les erreurs systématiques, doivent être déterminées sous forme d'écart type pour être combinées entre elles et à l'écart type de reproductibilité.

Le laboratoire pourra agir de façon à ce que les conditions de reproductibilité appliquées permettent d'englober le maximum de sources d'erreurs. Ceci s'obtient notamment en constituant des matériaux d'essais stables sur une période suffisamment longue, pendant laquelle le laboratoire veille à faire varier tous les facteurs expérimentaux possibles. Ainsi $\boldsymbol{S_R}$ couvrira le plus grand nombre de sources possibles d'erreurs (aléatoires), et le travail d'estimation des erreurs systématiques, souvent plus complexe à réaliser, sera minimisé.

Il convient de noter ici que le guide EURACHEM/CITAC « Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques » rappelle que « En général, le Guide ISO exige que les corrections soient appliqués pour tous les effets systématiques identifiés et significatifs ». Dans une méthode « sous contrôle », les erreurs systématiques devraient donc constituer une part mineure de l'incertitude.

Ce tableau, non exhaustif, donne des exemples de sources d'erreur types et propose une approche d'estimation pour chacune d'entre elle, en utilisant, autant que possible l'intégration dans les conditions de reproductibilité.

Source d'erreur	*Type d'erreur*	*Commentaire*	*Méthode d'estimation*

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Echantillonnage (constitution de l'échantillon)	Aléatoire	L'échantillonnage est un des « métiers » définis dans la norme ISO 17025. Les laboratoires déclarant ne pas faire l'échantillonnage, n'incluent pas cette source d'erreur dans l'estimation de l'incertitude.	Possibilité d'inclure à la reproductibilité intralaboratoire en incluent l'échantillonnage dans la manipulation.
Sous échantillonnage (prélèvement d'une quantité d'échantillon pour la réalisation de l'essai)	Aléatoire	Est significatif si l'échantillon n'est pas homogène. Cette source d'erreur reste mineure pour le vin.	Inclus dans les conditions de reproductibilité intralaboratoire dans la mesure ou le matériau d'essai utilisé est similaire aux matériaux d'essais de routine.
Stabilité de l'échantillon	Aléatoire	Fonction des conditions de conservation de l'échantillon. Sur les vins, les laboratoires pourront prêter une attention particulière aux déperditions de dioxyde de soufre et d'éthanol.	Les éventuelles évolutions de l'échantillon peuvent être intégrées aux conditions de reproductibilité. Cette source d'incertitude sera alors évaluée globalement.
Etalonnage de l'appareillage	Systématique / Aléatoire Cette erreur est systématique si l'étalonnage est établi pour une durée longue, et devient aléatoire si l'étalonnage est régulièrement effectué dans une échelle de temps intégrée dans les conditions de reproductibilité	Source d'erreur à prendre en compte dans les méthodes absolues.	Erreur de droite d'étalonnage § 7.4.2.4.1 Pris en compte dans les conditions de reproductibilité si étalonnage régulièrement révisé.
Effet de contamination ou de mémoire	Aléatoire	Cet effet sera minimisé par une bonne conception des instruments de mesures et des opérations de rinçage adaptées	Les conditions de reproductibilité prennent en compte cet effet, à conditions d'intercaler les matériaux de référence à divers positionnement dans les séries d'analyse.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Fidélité des automates	Aléatoire	Il s'agira notamment des dérives intrasérie possibles. Ces dernières seront notamment contrôlées par le positionnement de matériaux de contrôle dans le cadre du CQI	Les conditions de reproductibilité prennent en compte cet effet à condition d'intercaler les matériaux de référence à divers positionnement dans les séries d'analyse.
Pureté des réactifs	Aléatoire	La pureté des réactifs n'aura que très peu d'effet sur les méthodes relatives, dans la mesure où le calibrage et les analyses sont réalisées avec les mêmes lots de réactifs. Cet effet à prendre en compte dans les méthodes absolues.	A intégrer dans les conditions de reproductibilité en utilisant différents lots de réactifs.
Conditions de mesure	Aléatoire	Effets de la température, de l'humidité…	Typiquement pris en compte dans des conditions de reproductibilité
Effet matrice	Aléatoire d'un échantillon à l'autre, systématique sur un même échantillon	Ces effets sont à prendre en compte sur les méthodes dont le signal mesuré n'est pas parfaitement spécifique.	Si cet effet est considéré comme significatif, un plan d'expérience spécifique pourra être mis en œuvre pour estimer l'incertitude due à cet effet. § 7.4.2.4.3 Cet effet n'est pas intégré dans les conditions de reproductibilité.
Effet de calibrage	Systématique si calibrage constant Aléatoire si calibrage est régulièrement renouvelé		Pris en compte dans les conditions de reproductibilité si le calibrage est régulièrement renouvelé. Si le calibrage utilisé reste le même (à l'échelle des périodes considérées dans le cadre des conditions de reprodcutiblité), il convient de mettre en œuvre un plan d'expérience pour l'estimation de l'erreur de la droite de calibration § 7.4.2.4.1

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Effet opérateur	Aléatoire		A prendre en compte dans les conditions de reproductibilité en prenant soin de faire intervenir tous les opérateurs habilités.
Biais	Systématique	Doit être minimisée par le travail de contrôle qualité du laboratoire.	Effet systématique pouvant être estimée à partir de références certifiées.

7.4.3.2. Calcul de l'écart type de reproductibilité intralaboratoire

L'écart type de reproductibilité S_R est calculée selon le protocole décrit dans le chapitre « Reproductibilité intralaboratoire » (cf. § 5.4.3.5).

Ce calcul pourra être réalisé à partir de plusieurs matériaux d'essai. Dans le cas notable où S_R est proportionnel à la grandeur du mesurande, il n'est pas souhaitable de combiner les données acquises sur plusieurs matériaux d'essai à grandeurs différentes, mais S_R sera alors exprimée en valeur relative (%).

7.4.3.3. Estimation de sources d'erreurs systématiques typiques non prises en compte dans les conditions de reproductibilité

7.4.3.3.1. Erreur de calibrage (ou d'étalonnage)

Dans les cas où le calibrage d'un instrument (ou étalonnage d'une méthode absolue) est n'est pas régulièrement refait, il ne peut pas être intégré dans la reproductibilité. Un plan d'expérience doit être mené pour son estimation par l'erreur résiduelle de la régression.

7.4.3.3.1.1. Mode opératoire

La démarche est similaire à celle réalisée dans l'étude de linéarité de la méthode.

Il convient de mettre en œuvre un nombre n de matériaux de référence. Ce nombre sera supérieur à 3, il n'est cependant pas nécessaire d'aller au-delà de 10. Les matériaux de référence seront mesurés p fois en condition de fidélité intralaboratoire, p sera supérieur à 3, un nombre de 5 étant généralement conseillé. Les valeurs acceptées de matériaux de référence devront être réparti de façon régulière sur l'échelle de valeurs étudiée. Le nombre de mesure doit être le même pour tous les matériaux de référence.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Les résultats sont consignés dans un tableau de la forme suivante :

Matériaux de référence	Valeur acceptée du matériau de référence	Valeurs mesurées				
		Réplique 1	...	Réplique j	...	Réplique p
1	x_1	y_{11}	...	y_{1j}	...	y_{1p}
...	...	...	...	...	...	...
i	x_i	y_{i1}	...	y_{ij}	...	y_{ip}
...	...	...	...	...	...	...
n	x_n	y_{n1}	...	y_{nj}	...	y_{np}

7.4.3.3.1.2. Calculs et résultats

On calcule le modèle de régression linéaire.

$$y_{ij} = a + b.x_i + \varepsilon_{ij}$$

où

y_{ij} est la $j^{ième}$ réplique du $i^{ième}$ matériau de référence.

x_i est la valeur acceptée du $i^{éme}$ matériau de référence.

b est la pente de la droite de régression.

a est l'ordonnée à l'origine de la droite de régression.

$a + b\,.\,x_i$ représente l'espérance de la valeur du mesurage du $i^{ième}$ matériau de référence.

ε_{ij} est l'écart entre y_{ij} et l'espérance de la valeur du mesurage du $i^{ième}$ matériau de référence.

Les paramètres de la droite de régression sont obtenus à partir des formules suivantes :

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

- Moyenne des ***p*** mesurages du ***i***^{ème} matériau de référence

$$y_i = \frac{1}{p}\sum_{j=1}^{p} y_{ij}$$

- Moyenne de toutes les valeurs acceptées des *n* matériaux de référence

$$M_x = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$$

- Moyenne de tous les mesurages

$$M_y = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i$$

- Estimation pente ***b***

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - M_x)(y_i - M_y)}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - M_x)^2}$$

- Estimation ordonnée à l'origine ***a***

$$a = M_y - b \times M_x$$

- Valeur de régression associée au ***i***^{ème} matériau de référence $\hat{y}_i$

$$\hat{y}_i = a + b \times x_i$$

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

- Résidu $\boldsymbol{e_{ij}}$

$$e_{ij} = y_{ij} - \hat{y}_i$$

7.4.3.3.1.3. Estimation de l'incertitude type associée à la droite de calibrage (ou d'étalonnage)

Dans le cas où les erreurs dues à la droite de régression sont constantes sur l'ensemble du domaine, l'incertitude type est estimée de façon globale et unique par l'écart type résiduel global.

$$u_{(calibrage)} = S_{res} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p}(y_{ij} - \hat{y}_i)^2}{np - 2}}$$

Dans le cas où les erreurs dues à la droite de régression ne sont pas constantes sur l'ensemble du domaine, l'incertitude type est estimée pour un niveau donné par l'écart type résiduel de ce niveau.

$$u_{(calibrage),i} = S_{res,i} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{p}(y_{ij} - \hat{y}_i)^2}{p - 1}}$$

NOTE Ces estimations d'écarts types sont exploitables si le modèle de régression linéaire et le domaine de calibrage (ou étalonnage) sont validés (voir § 5.3.1)

7.4.3.3.2. Erreur de biais

Selon le guide EURACHEM, *« Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques »,* il est rappelé que le guide ISO exige en général que les corrections soient appliquées pour tous les effets systématiques significatifs identifiés. Il en va ainsi pour les biais de méthodes pour lesquels le laboratoire met en œuvre son système de contrôle qualité (voir §6), et qui tendent vers 0 pour des méthodes « sous contrôle ».

En pratique, deux cas peuvent être distingués :

7.4.3.3.2.1. Méthodes ajustées avec seul un matériau de référence certifié

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Le biais est en permanence ajusté avec un même matériau de référence.

Le matériau de référence certifié (MRC) assure le raccordement métrologique de la méthode. Une valeur de référence a été attribuée au MRC accompagnée de son incertitude type u_{ref}. Cette incertitude type du MRC est combinée à l'incertitude composée de la méthode, u_{comp}, pour déterminer l'incertitude type globale de la méthode du laboratoire ***u(x)***.

L'incertitude type globale de la méthode ajustée avec le MRC considéré est ainsi :

$$u(x) = \sqrt{u_{ref}^2 + u_{comp}^2}$$

NOTE 1 La méthodologie est identique dans le cas de méthodes ajustées avec les résultats d'une chaîne de comparaison interlaboratoires.

NOTE 2 Il convient de bien noter la différence entre un MRC servant à ajuster le biais d'une méthode, et dont l'incertitude de la valeur de référence se combine à cette de la méthode, et un MRC servant à contrôler une méthode ajustée par ailleurs (cf. § 6.5.4.2). Dans ce second cas, l'incertitude du MRC ne doit pas être utilisée pour l'estimation de l'incertitude de la méthode.

7.4.3.3.2.2. Méthodes ajustées avec plusieurs matériaux référents (gammes de calibrages…)

Il n'y a pas d'ajustement particulier du biais en dehors du travail de calibrage.

Il est bien entendu que chaque calibrant apporte une incertitude de biais. Il existe donc une incertitude théorique globale de biais qui combine les incertitudes des calibrants. Cette incertitude est très délicate à estimer, mais elle se révèle généralement suffisamment faible pour être négligée, notamment dans le cas où le laboratoire veille à la qualité de ses calibrants, et de l'incertitude de leurs valeurs de référence.

Sauf cas particulier, l'incertitude du biais sera ici négligée.

7.4.3.3.3. Effet matrice

7.4.3.3.3.1. Définition

L'effet matrice produit une source d'erreur répétable pour un échantillon donné, mais aléatoire d'un échantillon à l'autre. Cette erreur est liée à l'interaction des composés présents dans le produit à analyser sur le mesurage de l'analyte recherché. L'effet matrice se manifeste dans les méthodes présentant un signal non spécifique.

L'effet matrice constitue une part souvent faible d'incertitude, notamment dans les méthodes séparatives. Mais dans certaines méthodes, dont les techniques infrarouges, il est une composante importante de l'incertitude.

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Exemple : Estimation de l'effet matrice sur IRTF

Le signal de l'IRTF, le spectre infrarouge, n'est pas un signal spécifique à chacun des composés qui sont mesurés par cette technique. Le modèle statistique de calibrage permet de traiter l'information spectrale non spécifique, et bruitée, en une estimation suffisamment exacte de la valeur du mesurande. Ce modèle intègre des influences des autres composés du vin, qui variant d'un vin à l'autre et introduisent une erreur dans le résultat. En amont du travail d'analyse en routine, un travail particulier est apporté par les développeurs de calibrage pour minimiser cet effet matrice et rendre les calibrages robustes, c'est-à-dire capables d'intégrer ces variations sans les répercuter sur le résultat. Néanmoins l'effet matrice est toujours présent et constitue une source d'erreur à l'origine d'une partie importante de l'incertitude d'une méthode IRTF.

En toute rigueur, cette erreur d'effet matrice peut être estimée en comparant, d'une part, les moyennes d'un grand nombre de répliques de mesurages IRTF, obtenus sur plusieurs matériaux de référence (au moins 10), dans des conditions de reproductibilité, et les valeurs vraies des matériaux de référence présentant une matrice de vin naturel d'autre part. L'écart type des différences donne alors cette variabilité de calibration (à condition que la calibration ait été préalablement ajustée (biais = 0)).

Cette approche théorique n'est pas réalisable en pratique, car les valeurs vraies ne sont jamais connues, mais il est expérimentalement possible de s'en approcher suffisamment :

- Au préalable, la calibration IRTF doit être ajustée statistiquement (biais = 0) par rapport à une méthode de référence à partir d'au moins 30 échantillons. Ceci permet d'éliminer les effets de biais dans les mesures qui suivent.
- Les matériaux de référence doivent être des vins naturels. Il convient d'utiliser au moins 10 matériaux de référence différents, dont les valeurs sont situées à l'intérieur d'un niveau de gamme où l'incertitude peut être considérée comme constante.
- Une valeur de référence acceptable est acquise à partir de la moyenne de plusieurs mesurages par la méthode de référence, effectués dans des conditions de reproductibilité. Ceci permet en effet de baisser l'incertitude de la valeur de référence : si pour la méthode de référence utilisée, toutes les sources d'incertitude importantes sont comprises dans les conditions de reproductibilité, la multiplication du nombre ***p*** de mesurages réalisés dans les conditions de reproductibilité, permet à l'incertitude associée à leur moyenne d'être divisé par

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

$\sqrt{p}$. La moyenne obtenue à partir d'un nombre suffisant de mesurages aura alors une incertitude faible, voire négligeable par rapport à l'incertitude de la méthode alternative ; et pourra donc être utilisée comme valeur de référence. ***p*** doit être au moins égal à 5.

- Les matériaux de référence sont analysés par la méthode IRTF, avec plusieurs répliques, acquises dans des conditions de reproductibilité. Le fait de multiplier le nombre de mesurages ***q*** en conditions de reproductibilité sur la méthode IRTF permet de diminuer la variabilité liée à la fidélité de la méthode (erreur aléatoire). La valeur moyenne de ces mesurage aura un écart type de variabilité divisée par $\sqrt{q}$. Cette erreur aléatoire peut devenir alors négligeable par rapport à la variabilité liée à la calibration (effet matrice) que nous cherchons à estimer ici. ***q*** doit être au moins égal à 5.

L'exemple suivant est appliqué au dosage de l'acide acétique par une calibration IRTF. Les valeurs de référence sont données par 5 mesurages en conditions de reproductibilité sur 7 matériaux d'essai stables. Le nombre de 7 matériaux est en principe insuffisant, mais les données n'ont ici que valeur d'exemple.

	Méthode de référence						*IRTF*						
Matériaux	1	2	3	4	5	Moy Ref	1	2	3	4	5	Moy IRTF	Diff
1	*0.30*	*0.32*	*0.31*	*0.30*	*0.31*	*0.308*	*0.30*	*0.31*	*0.31*	*0.30*	*0.30*	*0.305*	***-0.004***
2	*0.31*	*0.32*	*0.32*	*0.32*	*0.31*	*0.316*	*0.31*	*0.32*	*0.30*	*0.31*	*0.31*	*0.315*	***-0.006***
3	*0.38*	*0.39*	*0.39*	*0.38*	*0.38*	*0.384*	*0.37*	*0.37*	*0.37*	*0.37*	*0.36*	*0.37*	***-0.016***
4	*0.25*	*0.25*	*0.25*	*0.24*	*0.25*	*0.248*	*0.26*	*0.26*	*0.26*	*0.25*	*0.26*	*0.26*	***0.01***
5	*0.39*	*0.39*	*0.40*	*0.40*	*0.39*	*0.394*	*0.43*	*0.42*	*0.43*	*0.42*	*0.42*	*0.425*	***0.03***
6	*0.27*	*0.26*	*0.26*	*0.26*	*0.26*	*0.262*	*0.25*	*0.26*	*0.25*	*0.25*	*0.26*	*0.255*	***-0.008***
7	*0.37*	*0.37*	*0.37*	*0.37*	*0.36*	*0.368*	*0.37*	*0.36*	*0.36*	*0.35*	*0.36*	*0.365*	***-0.008***

Calul des différences : ***diff = Moy IRTF – Moy Ref***.
Il est vérifié que la moyenne des différences M_d = ***0.000*** (bon ajustement de l'IRTF par rapport à la méthode de référence***)***

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

L'écart-type des différences, S_d = ***0.015.*** C'est cet écart-type qui permet d'estimer la variabilité générée par la calibration, et on peut donc dire que :

U_f = ***0.015***

NOTE Il convient de noter que la valeur de U_f peut être surestimée par cette approche. Si le laboratoire considère que la valeur est significativement excessive dans les conditions opératoires définies ici, il pourra augmenter le nombre de mesurages sur la méthode de référence et/ou sur la méthode IRTF.

Les conditions de reproductibilité englobent toutes les autres sources significatives d'erreur, S_R a été calculé par ailleurs : S_R = ***0.017***

L'incertitude du dosage de l'acide acétique par cette application IRTF est :

$$+/-2*\sqrt{0.015^2+0.017^2} \text{ or } +/- 0.045 \text{ g}.L^{-1}$$

7.4.3.3.4. Effet échantillons

Dans certains cas, les plans d'expériences pour l'estimation de l'incertitude sont réalisés à partir de matériaux d'essai synthétiques. Dans une telle situation, l'estimation ne couvrira pas l'effet l'échantillon (homogénéité). Les laboratoires devront alors estimer cet effet.

Il convient de noter cependant que cet effet est souvent négligeable dans les laboratoires d'œnologie, qui utilisent des échantillons homogènes de petite taille.

7.4.4. Estimation de l'incertitude type par essais interlaboratoires

7.4.4.1. Principe

L'approche interlaboratoire fait intervenir les données issues d'essais interlaboratoire à partir desquelles est calculée un écart type de reproductibilité interlaboratoire, selon les principes donnés au §5.4.3. Les statisticiens en charge du calcul des résultats des essais interlaboratoire peuvent identifier des résultats ou des laboratoires « aberrants », en utilisant des tests décrits dans la norme ISO 5725 (test de Cochran). La mise à l'écart de ces résultats pourra alors être réalisé après accord entre les statisticiens et les analystes.

Pour l'estimation de l'incertitude par approche interlaboratoire les principes de base énoncés dans la norme ISO 21748 sont les suivants :

1. L'écart type de reproductibilité (interlaboratoire) obtenu dans une étude

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

collaborative est une base valide pour l'évaluation de l'incertitude de mesure

2. Les effets qui ne sont pas observés dans le cadre de l'étude collaborative doivent être manifestement négligeables ou pris en compte explicitement.

Les essais interlaboratoire sont de deux types :

1. Les études collaboratives qui sont relatives à une seule méthode. Ces études sont réalisées pour la validation initiale d'une nouvelle méthode afin d'en définir l'écart type de reproductibilité interlaboratoire $\boldsymbol{SR_{inter}(méthode)}$.

2. Les chaînes de comparaison interlaboratoire, ou essais d'aptitude. Ces essais sont réalisés pour la validation d'une méthode adoptée par le laboratoire, et le contrôle qualité en routine (voir § 5.3.3.3). Les données sont traités globalement et intègrent toutes les méthodes d'analyses employées par les laboratoires participants. Les résultats sont la moyenne interlaboratoire $\boldsymbol{m}$, et l'écart type de reproductibilité interlaboratoire et interméthode $\boldsymbol{SR_{inter}}$.

7.4.4.2. Utilisation de l'écart type de reproductibilité interlaboratoire et intraméthode $SR_{inter}(méthode)$

L'écart type de reproductibilité intralaboratoire $\boldsymbol{SR_{inter}(méthode)}$ prend en compte les variabilités intralaboratoires et la variabilité interlaboratoire totale liées à la méthode.

Il convient de prendre ensuite en compte le fait que la méthode d'analyse puisse produire une biais systématique par rapport à la valeur vraie.

Dans le cadre d'une étude collaborative, et lorsque cela est possible, l'erreur produite par ce biais pourra être estimé en utilisant des matériaux de référence certifiés, dans les mêmes conditions que décrites dans le § 7.4.3.3.2, et ajoutées à $\boldsymbol{SR_{inter}(méthode)}$

7.4.4.3. Utilisation de l'écart type de reproductibilité interlaboratoire et interméthode SR_{inter}

L'écart type de reproductibilité intralaboratoire $\boldsymbol{SR_{inter}}$ prend en compte les variabilités intralaboratoires et la variabilité interlaboratoire pour le paramètre étudié.

Le laboratoire doit vérifier sa justesse par rapport à ces résultats (voir § 5.3.3).

Il n'y a pas lieu d'ajouter de composante associée à la justesse de la méthode au budget d'incertitude, car dans les essais d'aptitude « multi-méthodes » on peut considérer que les erreurs de justesse sont prises en compte dans $\boldsymbol{SR_{inter}}$

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

7.4.4.4. Autres composantes au budget d'incertitude

Dans la mesure où les matériaux d'essais utilisés pour les essais interlaboratoires sont représentatifs des échantillons classiques analysés par les laboratoires, et qu'ils suivent l'ensemble de la procédure analytique (sous-échantillonnage, extraction, concentration, dilution, distillation...), $S_{R\text{-inter}}$ représente l'incertitude type ***u(x)*** de la méthode, au sens interlaboratoire.

Les erreurs non prises en compte dans les essais interlaboratoire devront alors être étudiées pour en estimer leur incertitude type composée qui sera combinée à l'incertitude type composée des essais interlaboratoire.

7.5. Expression de l'incertitude élargie

L'incertitude s'exprime en pratique sous sa forme élargie qui est donnée de façon absolue pour les méthodes dans lesquelles l'incertitude est stable dans le domaine de travail, ou de façon relative quand l'incertitude varie proportionnellement à la grandeur du mesurande :

Incertitude absolue : $U = +/- \ 2.u(x)$

Incertitude relative (en %) : $U = \ +/- \frac{2.u(x)}{\bar{x}}$ avec $\bar{x}$ moyenne des résultats de reproductibilité.

NOTE Cette expression de l'incertitude est possible dans la mesure où il est fait l'hypothèse que les écarts suivent une loi normale avec 95% de confiance.

Ces expressions induisent une valeur d'incertitude donnée avec un niveau de confiance de **95%**

REFERENCES

1. **OIV** Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts ; *OIV Ed., Paris.*
2. **OIV, 2002** – Recommandations harmonisées pour le contrôle interne de qualité dans les laboratoires d'analyse ; *OIV résolution œno 19/2002., Paris.*
3. **Norme ISO 5725 : 1994** – Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure, *indice de classement X 06-041-1*
4. **IUPAC, 2002** – Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis ;*Pure Appl. Chem., Vol. 74; N°5, pp. 835-855.*

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

5. **Norme ISO 11095 : 1996** – Etalonnage linéaire utilisant des matériaux de référence, *Numéro de référence ISO 11095 :1996*
6. **Norme ISO 21748 : 2004** – Lignes directrices relatives à l'utilisation d'estimation de la répétabilité, de la reproductibilité et de la justesse dans l'évaluation de l'incertitude de mesure, *Numéro de référence ISO ISO/TS 21748 :2004*
7. **Norme AFNOR V03-110 : 1998** – Procédure de validation intralaboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence, *indice de classement V03-110*
8. **Norme AFNOR V03-115 : 1996** – Guide pour l'utilisation des matériaux de référence, *indice de classement V03-115*
9. **Norme AFNOR X 07-001 : 1994** – Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie, *indice de classement X07-001*
10. **Norme AFNOR ENV 13005 : 1999** – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure
11. **AFNOR, 2003**, - Métrologie dans l'entreprise, outil de la qualité 2ème édition, *Edition AFNOR 2003*
12. **EURACHEM, 2000**, - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurment, , *EURACHEM second edition 2000*
13. **CITAC / EURACHEM, 2000** - Guide pour la qualité en chimie analytique, , *EURACHEM édition 2002*
14. **Bouvier J.C., 2002** - Calcul de l'incertitude de mesure – Guide pratique pour les laboratoires d'analyse œnologique, *Revue Française d'œnologie n°197, nov-dec 2002, pp : 16-21*
15. **Snakkers G. et Cantagrel R., 2004** - Utilisation des données des circuits de comparaison interlaboratoires pour apprécier l'exactitude des résultats d'un laboratoire Estimation d'une incertitude de mesure - *Bull OIV, Vol. 77 857-876, Jan – Fév 2004, pp : 48-83*
16. **Perruchet C. et Priel M, 2000** - Estimer l'incertitude, *Editions AFNOR*
17. **Neuilly (M.) et CETAMA, 1993** - Modélisation et estimation des erreurs de mesures, *Lavoisier Ed, Paris*

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Annexe N°1

Table A- Loi de SNEDECOR

La table donne les valeurs de **F** en fonction de **□1** et **□2** pour un risque **□□**de 0,05
P=0,950

υ1 **υ 2**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**υ1** **υ 2**
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	**1**
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	**2**
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	**3**
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	**4**
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	**5**
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	**6**
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	**7**
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	**8**
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	**9**
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	**10**
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	**11**
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	**12**
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	**13**
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	**14**
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	**15**

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	**16**
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	**17**
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	**18**
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	**19**
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	**20**
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	**21**
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	**22**
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	**23**
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	**24**
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	**25**
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	**26**
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	**27**
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	**28**
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	**29**
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	**30**
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	**40**
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	**60**
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	**120**
□	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	**□**
ν 1 **ν 2**	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	**ν 1** **ν 2**

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

Annexe N°2

Table B - Loi de STUDENT

La table donne les valeurs de **t** en fonction de **P** et de □□

P / *υ*	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,9995	*P* / *υ*
1	0,158	0,325	0,510	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619	**1**
2	0,142	0,289	0,445	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598	**2**
3	0,137	0,277	0,424	0,584	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,929	**3**
4	0,134	0,271	0,414	0,569	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610	**4**
5	0,132	0,267	0,408	0,559	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869	**5**
6	0,131	0,265	0,404	0,553	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959	**6**
7	0,130	0,263	0,402	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408	**7**
8	0,130	0,262	0,399	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041	**8**
9	0,129	0,261	0,398	0,543	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781	**9**
10	0,129	0,260	0,397	0,542	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587	**10**
11	0,129	0,260	0,396	0,540	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437	**11**
12	0,128	0,259	0,395	0,539	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318	**12**
13	0,128	0,259	0,394	0,538	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221	**13**
14	0,128	0,258	0,393	0,537	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140	**14**
15	0,128	0,258	0,393	0,536	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073	**15**
16	0,128	0,258	0,392	0,535	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015	**16**
17	0,128	0,257	0,392	0,534	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965	**17**
18	0,127	0,257	0,392	0,534	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922	**18**
19	0,127	0,257	0,391	0,533	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883	**19**
20	0,127	0,257	0,391	0,533	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850	**20**
21	0,127	0,257	0,391	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819	**21**

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005

22	0,127	0,256	0,390	0,532	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792	**22**
23	0,127	0,256	0,390	0,532	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767	**23**
24	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745	**24**
25	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725	**25**
26	0,127	0,256	0,390	0,531	0,884	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707	**26**
27	0,127	0,256	0,389	0,531	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690	**27**
28	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674	**28**
29	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659	**29**
30	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646	**30**
40	0,126	0,255	0,388	0,529	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551	**40**
60	0,126	0,254	0,387	0,527	0,679	0,848	1,046	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460	**60**
120	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373	**120**
¤	0,126	0,253	0,385	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291	**¤**
υ **P**	**0,55**	**0,60**	**0,65**	**0,70**	**0,75**	**0,80**	**0,85**	**0,90**	**0,95**	**0,975**	**0,990**	**0,995**	**0,9995**	***υ*** **P**

Exemplaire certifié conforme Paris, 20 juillet 2005
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2005