RESOLUTION OENO 7/2000

ESTIMATION DE LA LIMITE DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION D'UNE METHODE D'ANALYSE

L'ASSEMBLEE GENERALE

VU l'article 5 de la Convention Internationale d'unification des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins du 13 octobre 1954,

SUR PROPOSITION de la sous-commission des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins,

DECIDE

D'INTEGRER dans l'annexe A du Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse, la méthode suivante :

Estimation de la limite de détection et de la limite de quantification d'une méthode d'analyse

1. Objet :

Établir la limite de détection et la limite de quantification d'une méthode.

Remarque : Le calcul proposé établit des valeurs « limites de détection et de quantification » relatives à la réponse instrumentale. Pour une méthode donnée, le calcul final de ces valeurs doit prendre en compte les facteurs provenant de la préparation de l'échantillon

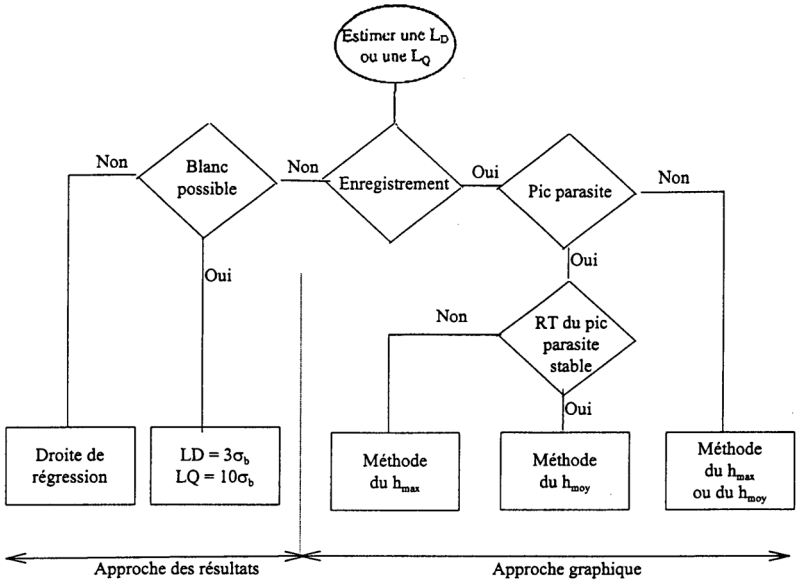
2. Définitions :

- La limite de détection est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites de la méthode ;
- La limite de quantification est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée, avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2000

3. Logigramme de décision



4. Méthodologie

4.1. Approche "résultats"

Quand la méthode d'analyse ne fournit pas un enregistrement graphique, mais seulement des valeurs chiffrées (ex colorimétrie); la limite de détection (L_D) et la limite de quantification (L_Q), sont estimées à l'aide d'une des deux méthodes ci-dessous.

4.1.1. Méthode 1 :

Lecture directe de n mesures (réponse ou grandeur de l'analyte) de blancs d'analyse indépendants sur des échantillons contenant l'ensemble des constituants, à l'exception de la substance à rechercher.

$L_D = m_{blanc} + 3\ S_{blanc,}$ et

$L_Q = m_{blanc} + 10\ S_{blanc,}$ avec

où m_{blanc} et S_{blanc} la moyenne et l'écart-type sur les n mesures de blancs.

Note : Le facteur multiplicatif 3 correspond à un risque de 0,13 % de conclure à la

Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2000

présence de la substance recherchée alors qu'elle est absente ; celui de 10, à 0,5°/oo.

4.1.2. Méthode 2 :

Utilisation de la droite d'étalonnage : Y = a + b X

La limite de détection est la plus petite concentration que l'on peut distinguer du blanc avec un risque de 0,13 % de garder des échantillons ne contenant rien. C'est-à-dire la valeur à partir de laquelle un test statistique de comparaison de la réponse à la valeur 0 devient significatif avec un risque d'erreur □ de 0,13 %. D'où :

$Y_{LD} = a + 3\ S_a$

$X_{LD} = (a + 3\ S_a) / b$

avec S_a l'écart-type sur l'ordonnée à l'origine de la droite de régression. Le raisonnement est le même pour L_Q où le facteur de mutiplication est 10 (risque a de 0,5°/oo).

4.2. approche "graphique"

Pour la méthode d'analyse qui fournit un enregistrement graphique (ex: chromatographie) ; la limite de détection est estimé à partir du bruit de fond de l'enregistrement de blanc d'analyse sur un échantillon.

$L_D = 3$ □ h □ R (le rique associé reste inférieur à 0,13 %), et

$L_Q = 10$ □ h □ R (le rique associé reste inférieur à 0,5°/oo), avec

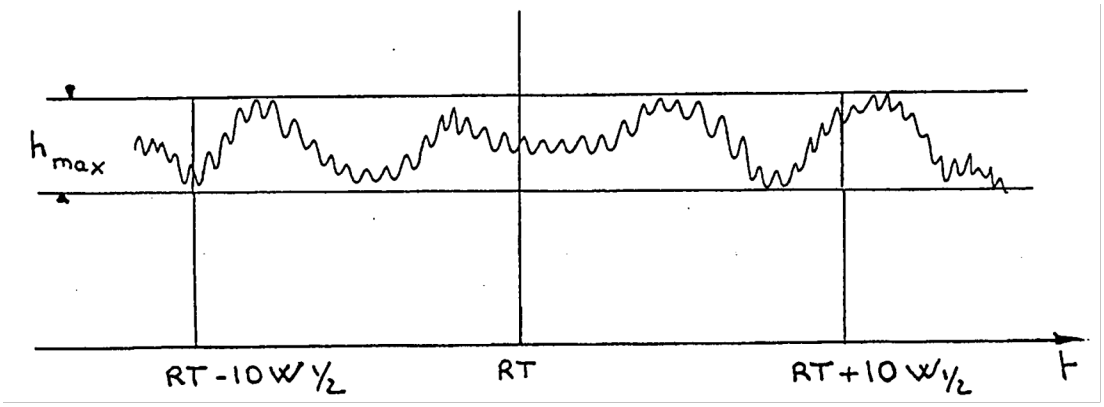
- h l'amplitude moyenne ou maximum du signal sur une fenêtre correspondant à 10 largeurs du pic à mi-hauteur de part et d'autre du temps de rétention selon la stabilité.
- R le facteur de réponse quantité/signal, exprimée en quantité matière/hauteur.

A chaque fois, trois séries de trois injections sont réalisées sur des blancs à plusieurs jours d'intervalle.

4.2.1. méthode du h_{max}

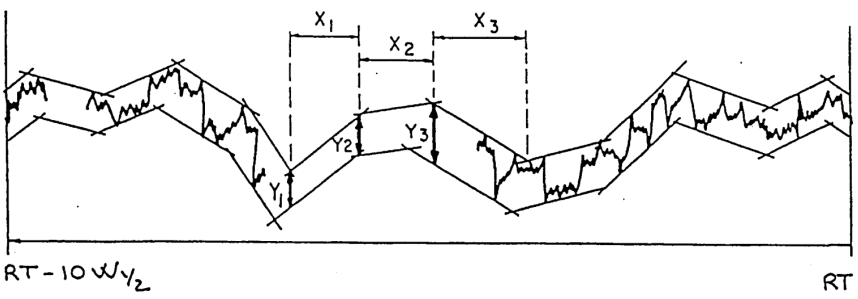
Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2000



- agrandir au maximum le bruit de fond (figure 1 ci-dessus) ;
- centrer sur le temps de rétention du produit (RT)
- desiner une fenêtre de 10 largeurs du pic à mi-hauteur (W ½) de part et d'autre du RT;
- tracer deux parallèles passant l'une par le sommet du pic le plus élevé, l'autre par la base de la vallée la plus profonde;
- évaluer la hauteur □ h_{max} ;
- calculer le facteur de réponse (facteur R) ;
- $L_{Dmax} = 3 \square h_{max} \square R$.
- $L_{Qmax} = 10 \square h_{max} \square R$

4.2.2. méthode du h_{moyen}



Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

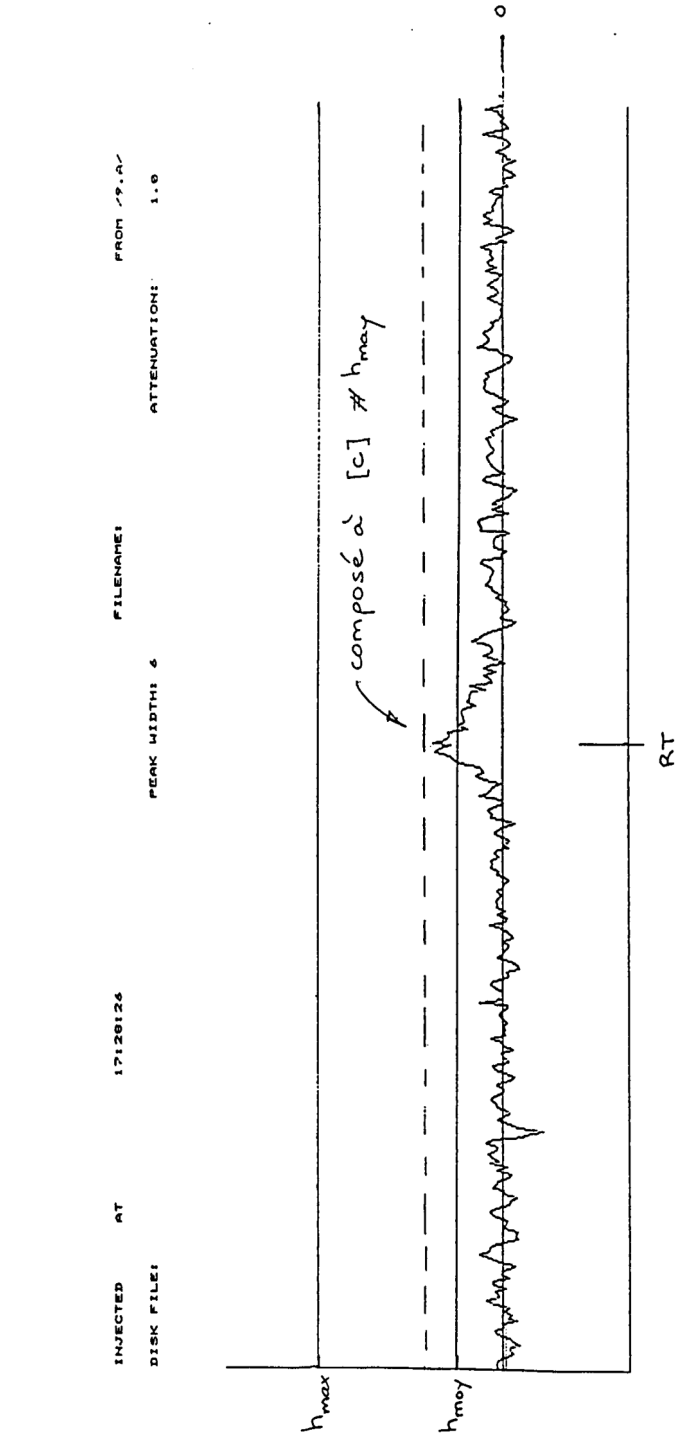
© OIV 2000

- agrandir au maximum le bruit de fond (figure 2 ci-dessus) ;
- centrer sur le temps de rétention du produit (RT);
- prendre une fenêtre de 10 largeurs de pic à mi-hauteur de part et d'autre du RT;
- découper en 20 tranches égales (x) ;
- tracer deux parallèles, dans chaque bloc, l'une passant par le sommet du pic le plus élevé, l'autre par la base de la vallée la plus profonde ;
- mesurer les hauteurs y ;
- calculer la moyenne ($\bar{y}$= h_{moyen}) ;
- calculer le facteur de réponse (Facteur R) ;
- L_{Dmoy} = 3 □ h_{moy} □ R.
- L_{Qmoy} = 10 □ h_{moy} □ R.

Ces estimations peuvent elles-mêmes être validées en injectant des quantités de soluté proches des limites calculées (Figures n°3 et 4).

Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2000



Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

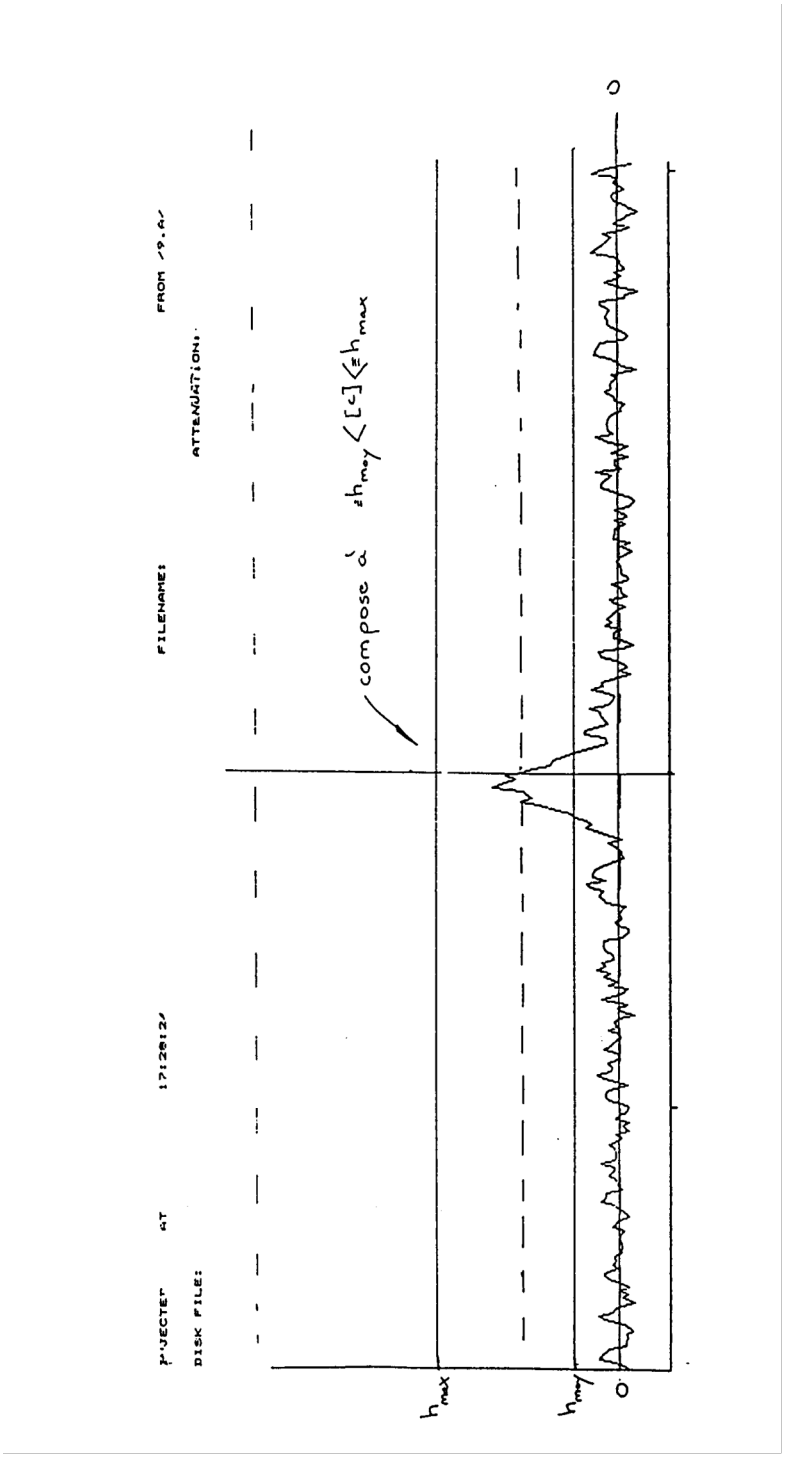
© OIV 2000

Figure n°3 : validation des calcul de limites concentration du composé proche du H moy

NOTE: La ligne pointillée correspond à la valeur réelle injectée mais cette figure étant donnée à titre d'exemple, elle peut être supprimée du texte final.

Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2000



Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2000

Figure n°4 : validation des calcul de limites concentration du composé comprise entre le H_{moy} et le H_{max}

NOTE: La ligne pointillée correspond à la valeur réelle injectée mais cette figure étant donnée à titre d'exemple, elle peut être supprimée du texte final.

Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2000