RESOLUTION OENO/5/99

FIDELITE DES METHODES ANALYTIQUES

L'ASSEMBLEE GENERALE,

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

DECIDE d'introduire dans l'Annexe A du Recueil, le chapitre « **Fidélité des méthodes analytiques** » à la suite du chapitre « Etude collaborative » (page 17 dudit Recueil):

FIDELITE DES METHODES ANALYTIQUES

Les données concernant la fidélité des méthodes analytiques déterminées par des études collaboratives sont applicables dans les cas suivants :

1. Vérification de l'acceptabilité des résultats obtenus par un Laboratoire avec une méthode de référence.
2. Évaluation des résultats analytiques démontrant qu'une limite légale a été dépassée.
3. Comparaison des résultats obtenus par deux ou plusieurs laboratoires, et comparaison des ces résultats avec une valeur de référence.
4. Evaluation des résultats obtenus avec des méthodes non validées.

1. VERIFICATION DE L'ACCEPTABILITÉ DES RÉSULTATS OBTENUS AVEC UNE MÉTHODE DE RÉFÉRENCE.

La validité des résultats d'un analyse dépend des points suivants:

- Le laboratoire devra accomplir les analyses dans les conditions d'un système d'assurance qualité approprié, couvrant la structure, l'organisation, les responsabilités,les procédures, etc.
- Faisant partie du système d'assurance qualité, le laboratoire devra opérer avec une procédure de Contrôle de Qualité interne.
- Les résultats devront avoir été obtenus sous les critères d'acceptabilité décrits

Exemplaire certifié conforme Mayence, 9 juillet 1999
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 1999

dans la procédure de Contrôle de Qualité interne.

Le Contrôle de Qualité interne sera établi suivant les normes internationalement reconnues comme par exemple, celles figurant dans le document IUPAC "Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Laboratories".

Le Contrôle de Qualité implique l'analyse de matériels de référence.

Les matériels de référence sont constitués de la même matrice que les échantillons à analyser, et ils contiennent une concentration appropriée et connue de l'analyte, semblable à celle trouvée dans l'échantillon.

Les matériels de référence seront autant que possible des matériels certifiés par une organisation internationalement reconnue.

Cependant, pour beaucoup d'analyses, les matériels de référence certifiés appropriés n'existent pas. Dans ce cas, on peut utiliser, par exemple, un matériel analysé par plusieurs laboratoires dans un essai de compétence, en considérant la moyenne des résultats comme la valeur assignée pour l'analyte.

On peut aussi préparer un matériel de référence par formulation (solution modèle de composition connue), ou en ajoutant une quantité connue de l'analyte à un matériel qui ne le contient pas, ou encore, en faisant un essai de récupération (ajout dosé) sur un des échantillons à analyser.

Le Contrôle de Qualité est mis en oeuvre en insérant dans chaque série d'échantillons, des matériels de référence, et en analysant des doubles, soit des matériels de référence, soit des échantillons essai. C'est une vérification de l'exécution correcte de la méthode, elle doit être indépendante de la calibration et du protocole analytique, puisque son but est de les vérifier.

On entend par "série" un nombre d'échantillons analysés sous conditions de répétabilité. Le contrôle interne sert à vérifier que le niveau d'incertitude approprié n'est pas dépassé

Si l'on considère les résultats analytiques pour le matériel de contrôle comme faisant partie d'une population normale de moyenne m et d'écart type s, seulement autour de 0,3% des résultats seront hors des limites m ± 3s. Lorsque l'on obtient des résultats aberrants (hors des limites), le système est considéré hors de contrôle statistique (données non fiables)

Le contrôle est effectué graphiquement avec les Cartes de Contrôle de Shewhart. Pour obtenir ces graphiques, les valeurs mesurées pour le matériel de référence sont portées sur l'axe vertical, et le numéro de série sur l'axe horizontal. La carte comporte également des lignes horizontales, représentant la moyenne, m, m ± 2s (limites

Exemplaire certifié conforme Mayence, 9 juillet 1999
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 1999

d'attention, s = écart type) et m ± 3s (limites d'action).(Figure 1).

Pour estimer l'écart type, un matériel de contrôle doit être analysé en double, au moins à 12 reprises. Chaque double analyse doit être fait sous conditions de répétabilité, insérée de manière aléatoire dans une série d'échantillons. Des analyses seront dupliquées des jours différents pour refléter les changements raisonnables d'une série à l'autre. Les variations peuvent avoir plusieurs causes : la modification de la composition des réactifs, les recalibrations des instruments, et éventuellement le travail d'opérateurs différents. Après avoir éliminé les données aberrantes au moyen du Test de Grubbs, on peut calculer l'écart type pour construire les graphiques de Shewhart. Cet écart type est comparé avec celui de la méthode de référence. Si l'on n'arrive pas à la précision publiée pour la méthode de référence, les causes devront être recherchées.

Les limites de précision du laboratoire doivent être révisées périodiquement, en répétant la procédure indiquée.

Une fois que la Carte de Contrôle est construite, on porte sur le graphique les données obtenues dans chaque série pour le matériel de contrôle.

Une série est considérée hors de contrôle statistique lorsque:

I) Une valeur dépasse la limite d'action.

II) La valeur actuelle et la précédente sont hors de la limite d'attention, tout en étant situées à l'intérieur de la limite d'action.

III) Neuf valeurs successives se trouvent du même coté de la moyenne.

Le laboratoire doit répondre à une condition de "hors de contrôle", en rejetant les résultats de la série, en faisant des essais pour identifier les causes et en prenant des actions pour les remédier.

Une Carte de Contrôle de Shewhart peut être faite également pour les différences entre doubles analyses d'un même échantillon, spécialement quand des matériels de référence n'existent pas. Dans ce cas, la différence absolue entre deux analyses d'un même échantillon, est portée sur le graphique. La ligne inférieure de la carte est 0, la limite d'attention est 1,128 S_w, et la limite d'action est 3,686 S_w, pour S_w = écart type dans une série.

Ce type de graphique ne rend compte que de la répétabilité. Elle ne doit pas être supérieure à la répétabilité publiée pour la méthode.

En absence de matériels de contrôle, il faut, de temps en temps, vérifier que la limite de reproductibilité de la méthode de référence n'est pas dépassée par comparaison des résultats analytiques avec les résultats obtenus sur le même échantillon par un laboratoire expérimenté:

Exemplaire certifié conforme Mayence, 9 juillet 1999
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 1999

On fait une double détermination dans chaque laboratoire, et on applique la formule:

$$C_r D_{95}(\bar{y}_1 - \bar{y}_2) = \sqrt[2]{R^2 - \frac{r^2}{2}}$$

C_rD_{95} = Différence critique (P=0,95)

$\bar{y}_1$ = Moyenne de deux résultats obtenus par le laboratoire 1

$\bar{y}_2$ = Moyenne de deux résultats obtenus par le laboratoire 2

R = Reproductibilité de la méthode de référence.

r = Répétabilité de la méthode de référence.

Si la différence critique est dépassée on doit en trouver la cause, et l'expérience sera répétée dans un délai d'un mois.

2. EVALUATION DES RÉSULTATS ANALYTIQUES DÉMONTRANT QU'UNE LIMITE LÉGALE A ÉTÉ DÉPASSÉE.

Quand un résultat analytique montre qu'une limite a été dépassée, on applique la procédure suivante:

1. Lorsque il s'agit d'un résultat individuel, faire une seconde analyse dans des conditions de répétabilité. S'il n'est pas possible de faire une seconde analyse sous conditions de répétabilité, mettre en oeuvre une double analyse sous conditions de répétabilité et utiliser ces dernières données pour évaluer la différence critique.
2. Déterminer la valeur absolue de la différence entre la moyenne des résultats obtenus sous conditions de répétabilité et la limite légale. Une valeur absolue de la différence plus grande que la différence critique montre que l'échantillon ne s'ajuste pas aux spécifications.

La différence critique est calculée par la formule:

$$C_r D_{95}(\bar{y} - m_0) = \frac{1}{\sqrt[2]{2}} \sqrt[2]{R^2 - r^2 \frac{n-1}{n}}$$

Exemplaire certifié conforme Mayence, 9 juillet 1999
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 1999

$\bar{y}$ = Moyenne des résultats obtenus

m = Limite

n = Nombre d'analyses

R = Reproductibilité

r = Répétabilité

Autrement dit, si c'est une limite maximale, la moyenne des résultats ne doit pas être supérieure à

$$m_0 + C_r D_{95}(y - m_0)$$

Si la limite est un minimum, la moyenne des résultats ne doit pas être inférieure à

$$m_0 + C_r D_{95}(y - m_0)$$

3. COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS PAR DEUX OU PLUSIEURS LABORATOIRES ET COMPARAISON DE CES RÉSULTATS AVEC UNE VALEUR DE RÉFÉRENCE

Pour décider si les données provenant de deux laboratoires sont en accord, on calcule la différence absolue entre les deux résultats et on compare avec la différence critique

$$C_r D_{95}(\bar{y}_1 - \bar{y}_2) = \sqrt[2]{R^2 - r^2\left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}$$

$\bar{y}_1$ = Moyenne des résultats au laboratoire nº 1

$\bar{y}_2$ = Moyenne des résultats au laboratoire nº 2

n_1 = Nombre d'analyses/échantillon au laboratoire nº 1

n_2= Nombre d'analyses/échantillon au laboratoire nº 2

R = Reproductibilité

R = Répétabilité

Si les résultats sont la moyenne de deux déterminations, la formule se simplifie à:

Exemplaire certifié conforme Mayence, 9 juillet 1999
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 1999

$$C_r D_{95}(\bar{y}_1 - \bar{y}_2) = \sqrt[2]{R^2 - \frac{r^2}{2}})$$

Si les données sont des résultats individuels, la différence critique est R.

Si la différence critique n'est pas dépassé, on conclut que les résultats des deux laboratoires sont en concordance.

Comparaison des résultats obtenus par plusieurs laboratoires avec une valeur de référence.

Supposons p laboratoires, ayant fait n_i déterminations, de moyenne $\bar{y}_i$ pour chaque laboratoire, et avec une moyenne totale

$$\bar{y} = \frac{1}{p}\sum \bar{y}_i$$

La moyenne de tous les laboratoires est comparée avec la valeur de référence. Si la différence absolue dépasse la différence critique, calculé selon la formule suivante, on conclut que les résultats ne sont pas en accord avec la valeur de référence.

$$C_r D_{95}(\bar{y}_1 - m_0) = \frac{1}{\sqrt[2]{2p}} \sqrt[2]{R^2 - r^2(1 - \frac{1}{p}\sum \frac{1}{n_1}}$$

C_rD_{95} = Différence critique, calculée comme indiqué au point 2, pour la méthode de référence.

La valeur de référence peut être, par exemple, la valeur assignée à un matériel de référence, ou la valeur obtenue par un autre ou le même Laboratoire avec une méthode différente.

4. EVALUATION DES RÉSULTATS ANALYTIQUES OBTENUS AVEC DES MÉTHODES NON VALIDÉES.

Une valeur provisoire de la reproductibilité pour une méthode non validée peut être établie par comparaison avec un second laboratoire:

Exemplaire certifié conforme Mayence, 9 juillet 1999
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 1999

$$R_{prov} = \sqrt[2]{(\bar{y}_1 - \bar{y}_2)^2 + \frac{r^2}{2}}$$

$\bar{y}_1$ = Moyenne des résultats obtenus par le laboratoire n° 1

$\bar{y}_2$ = Moyenne des résultats obtenus par le laboratoire n° 2

r = Répétabilité provisoire déterminée dans le laboratoire

La reproductibilité provisoire peut être utilisée pour calculer la différence critique.

Si la reproductibilité provisoire est inférieure a deux fois la répétabilité, elle devra être fixée à 2r.

Une reproductibilité supérieure à trois fois la répétabilité ou à deux fois la valeur calculée par l'équation de Horwitz, n'est pas acceptable.

Équation de Horwitz:

$$RSD_R\% = 2^{1-0,5log_{10}C}$$

RSD_R %= Ecart type relatif de la reproductibilité

(exprimé comme pourcentage de la moyenne).

C = Concentration exprimée comme fraction décimale: exemple $10_g/100_g = 0,1$

Cette équation fut obtenue empiriquement à partir de plus de 3000 études collaboratives comprenant une grande diversité d'analytes, matrices et techniques de mesure. En absence d'autre information, des valeurs de la RSD_R inférieures ou égales à la RSD_R calculée par l'équation de Horwitz peuvent être considérées comme acceptables.

Valeurs de RSD_R % calculées par l'équation de Horwitz

Concentration	RSD_R %
10^{-9}	45
10^{-8}	32
10^{-7}	23

Exemplaire certifié conforme Mayence, 9 juillet 1999
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 1999

10^{-6}	16
10^{-5}	11
10^{-4}	8
10^{-3}	5,6
10^{-2}	4
10^{-1}	2,8
1	2

Si un résultat analytique obtenu avec une méthode non validée est proche d'une limite spécifiée par la législation, la limite de décision considérée sera, pour le cas d'une limite supérieure:

$$S = m_0 + \left\{(R_{rout}/R_{ref} - 1\right\} \times C_r D_{95}$$

et pour une limite inférieure:

$$S = m_0 + \left\{(R_{rout}/R_{ref} - 1\right\} \times C_r D_{95}$$

S = limite de décision

m = limite légale

R_{rout} = Reproductibilité provisoire estimée pour la méthode non validée.

R_{ref} = Reproductibilité de la méthode de référence.

C_rD_{95} =Différence critique, calculée comme indiqué au point 2, pour la méthode de référence.

Un résultat dépassant la limite de décision doit être remplacé par un résultat final obtenu avec la méthode de référence.

Différences critiques pour les niveaux de probabilité autres que 95%

Exemplaire certifié conforme Mayence, 9 juillet 1999
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 1999

Ces différences peuvent être obtenues en multipliant les différences critiques au niveau 95% par les coefficients donnés dans la table 1.

Table 1 - Coefficients multiplicateurs permettant de calculer les différences critiques pour des niveaux de probabilité autres que 95%

Niveau de probabilité P	Coefficient multiplicateur
90	0,82
95	1,00
98	1,16
99	1,29
99,5	1,40

CARTE DE CONTROLE DE SHEWHART

BIBLIOGRAPHIE

1. "Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories". IUPAC. Pure and App. Chem. Vol 67, nº 4, 649-666, 1995
2. "Shewhart Control Charts" ISO 8258. 1991.
3. "Precision of test methods - Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests". ISO 5725, 1994.
4. "Draft Commission Regulation of establishing rules for the application of reference and routine methods for the analysis and quality evaluation of milk and milk products". Commission of the European Communities, 1995.
5. "Harmonized protocols for the adoption of standardized analytical methods and for the presentation of their performance characteristics". IUPAC. Pure an App. Chem., Vol. 62, nº 1, 149-162. 1990.

Exemplaire certifié conforme Mayence, 9 juillet 1999
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 1999