# RESOLUTION OENO 6/99

# PROTOCLE DE VALIDATION D'UNE METHODE D'ANALYSE USUELLE PAR RAPPORT A LA METHODE DE REFERENCE O.I.V.

L'ASSEMBLEE GENERALE,

VU l'article 5, alinéa 4 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'introduire dans l'Annexe A du Recueil des méthodes d'analyse, le chapitre suivant:

**« Protocole de validation d'une méthode d'analyse usuelle par rapport à la méthode de référence OIV ».**

## 1. Objet

Protocole permettant d'évaluer une méthode d'analyse œnologique usuelle et de la raccorder à la méthode de référence OIV afin d'assurer sa validation.

## 2. Définitions

### 2.1. Référentiel

Le référentiel est composé de l'ensemble des méthodes d'analyse décrites dans le *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts* de l'OIV. Lorsque plusieurs méthodes sont proposées par le Recueil, le laboratoire utilisera de préférence les méthodes dites " méthode de référence " mais il pourra aussi, en le justifiant, utiliser les méthodes dites " méthodes usuelles ".

### 2.2. Analyses usuelles

Les analyses usuelles sont les analyses couramment pratiquées en œnologie pour l'élaboration des vins et leur mise en marché à l'exclusion des analyses spécialisées répondant à une demande limitée en nombre ou dans le temps.

### 2.3. Méthodes usuelles

Les méthodes usuelles concernées sont les méthodes mises en œuvre par un



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

© OIV 1999

laboratoire pour réaliser les analyses usuelles. Ces méthodes sont le plus souvent automatiques et comparatives. Le protocole ne concerne que des méthodes appliquées pour un nombre de déterminations élevé.

### 2.4. Notions de validation initiale et de validation permanente

Le protocole présenté permet de réaliser une validation initiale d'une méthode d'analyse usuelle. Il ne peut suffire, dans le cadre des règles d'assurance qualité ou de bonnes pratiques des laboratoires à assurer la totale légitimité de l'utilisation de la méthode. Le laboratoire doit mettre en œuvre des protocoles complémentaires de validation permanente qui peuvent être, par exemple, la mise en œuvre de cartes de contrôle, d'étalons de référence et la participation à des chaînes d'analyses interlaboratoire.

## 3. Protocole d'évaluation d'une méthode usuelle d'analyse et de son raccordement à la méthode de référence OIV

Le protocole comprend deux parties bien distinctes qui seront successivement mises en œuvre par le laboratoire.

1. Evaluation de la méthode usuelle
2. Raccordement à la méthode de référence OIV

Les différentes étapes sont décrites et un exemple d'application concernant une méthode usuelle alternative pour le dosage du dioxyde de soufre libre est donné en illustration.

Afin de clarifier la lecture, la nomenclature utilisée dans l'ensemble du document est indiquée ci-dessous :

### 3.1. Nomenclature

**q** : Nombre d'échantillons mis en œuvre

$\mathbf{X_i}$ **et** $\mathbf{X'_i}$ : Valeurs obtenues par utilisation de la méthode usuelle pour un échantillon **i** après une mesure effectuée en double.

$\mathbf{Y_i}$ **et** $\mathbf{Y'_i}$: Valeurs obtenues par utilisation de la méthode de référence OIV pour un échantillon **i** après une mesure effectuée en double.

$\mathbf{T_i}$ : Valeurs de référence utilisée dans le cas de l'estimation de la linéarité pour un échantillon **i**.



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

© OIV 1999

**$W_i$**: Valeur absolue de la différence entre les valeurs obtenues pour un échantillon **i** après une mesure effectuée en double.

**Sr** : Ecart type de répétabilité obtenu pour **q** échantillons.

**r** : Répétabilité

**$x_i$**: Moyenne des 2 valeurs expérimentales $X_i$ **et** $X'_i$

**$y_i$**: Moyenne des 2 valeurs expérimentales $Y_i$ **et** $Y'_i$

**Mx** : Moyenne de l'ensemble des valeurs $x_i$ obtenues pour **q** échantillons

**My** : Moyenne de l'ensemble des valeurs $y_i$ obtenues pour **q** échantillons

**MT :** Moyenne de l'ensemble des valeurs $T_i$ obtenues pour **q** échantillons

**Md** : Moyenne algébrique des différences des résultats

**Sd** : Ecart type de la différence des résultats

**a** : Ordonnée à l'origine de la droite de régression

**b** : Pente de la droite de régression

**$x\hat{}_i$**: Valeur de régression

**$y\hat{}_i$** : Valeur de régression

**$S_{x,y}$**: Ecart type résiduel de la droite de régression

**$S_b$**: Ecart type de la pente **b**

**$e_i$** : Résidu de régression pour un échantillon **i**

**$v_1$ et $v_2$** : Degrés de liberté

**F** : Paramètre de Fischer

**S** : Sensibilité de la méthode

**α** : risque de première espèce

**β** risque de deuxième espèce

**$S_{blanc}$**: Ecart type des mesures du blanc

**$L_D$**: Limite de détection

**$L_Q$**: Limite de quantification

## 3.2. Evaluation de la méthode usuelle

Le laboratoire devra soumettre la méthode usuelle considérée à plusieurs évaluations. L'ordre dans lequel ces évaluations sont données dans le texte correspond à l'ordre préférentiel dans lequel celles-ci doivent être réalisées par le ou les opérateur(s). Certaines étapes sont essentielles et incontournables, d'autres ne seront mise en



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

© OIV 1999

œuvre que si les caractéristiques de la méthode usuelle testée les rendent utiles ; les dernières, enfin, sont plus facultatives.

**Etapes essentielles :**

1/ Répétabilité

2/ Linéarité

3/ Reproductibilité intralaboratoire

**Etapes à mettre en œuvre en fonction des caractéristiques particulières de la méthode:**

1/ Robustesse

2/ Spécificité

**Etapes facultatives**

1/ Sensibilité

2/ Limite de détection

3/ Limite de quantification

### 3.2.1. Répétabilité

#### 3.2.1.1. 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.

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 une probabilité 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.

#### 3.2.1.2. Protocole de base

L'opérateur unique doit effectuer l'analyse de **q** échantillons différents numérotés de 1 à **q**, dont les valeurs analytiques couvrent, pour le paramètre considéré, l'ensemble de la gamme de mesure à l'intérieur de laquelle le laboratoire veut assurer son évaluation. La valeur de **q** doit être au minimum de 60 pour les méthodes automatisées. Pour des méthodes non automatisées, elle peut être réduite à 30.

Chaque échantillon sera analysé **en double.** Les deux analyses seront effectuées dans



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

© OIV 1999

un court intervalle de temps. En revanche, les différents échantillons pourront être analysés sur un intervalle de temps un peu plus long.

La valeur de différence absolue **Wi** entre les deux résultats obtenus **Xi et X'i** pour un échantillon de rang **i** est calculée.

***Exemple :*** *Pour la méthode usuelle de dosage du dioxyde de soufre libre envisagée, et pour une gamme de mesure de 0 à 50 mg/l, l'opérateur cherchera 60 échantillons présentant des concentrations comprises entre ces valeurs et régulièrement réparties.*

*Le tableau ci-dessous donne une partie des résultats obtenus. Le nombre a été volontairement limité à 12 pour alléger la présentation.*

| *N° de l'échantillon* | *Xi (en mg/l)* | *X'i (en mg/l)* | *Wi (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* |
| *8* | *27* | *27* | *0* |
| *9* | *44* | *45* | *1* |
| *10* | *30* | *30* | *0* |
| *11* | *8* | *8* | *0* |
| *12* | *48* | *46* | *2* |



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

© OIV 1999

### 3.2.1.3. Résultats et calculs

Le calcul de l'écart type de répétabilité **Sr** est effectué selon la formule :

$$S_r = (\frac{1}{2q}\sum_{i=1}^{q} w_i^2)^{1/2}$$

dans laquelle :

- **Sr** = écart type de répétabilité
- **q** = nombre d'échantillons analysés en double
- **Wi** = différences absolues entre doubles

Dans la pratique, des logiciels courants (type tableur par exemple) permettent d'effectuer facilement ce calcul.
La répétabilité **r** est calculée selon la formule :

- r = 2,8 Sr

Le résultat obtenu pour la répétabilité **r** permet d'affirmer que, avec une probabilité de 95 %, les résultats obtenus par la méthode usuelle auront une répétabilité inférieure à **r**.
Dans la pratique, deux résultats obtenus sur un même vin seront considérés comme suspects si la différence de leurs valeurs est supérieure à **r**.
***Exemple :*** *En reprenant les valeurs donnée 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.*



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

© OIV 1999

### 3.2.2. Linéarité

#### 3.2.2.1. Définition

La linéarité est l'aptitude que présente une méthode à donner, dans la gamme de mesure retenue, des résultats proportionnels à la concentration du composé recherché dans le vin. Cette proportionnalité peut être directe ou obtenue après application d'une formule mathématique définie à priori.

#### 3.2.2.2. Protocole de détermination

Pour s'assurer de la linéarité d'une méthode, le seul facteur variable doit être la concentration du composé analysé. Afin de se placer dans ces conditions, deux méthodes peuvent être mises en œuvre : celle de la dilution du vin dans des proportions exactement connues ou celle des ajouts dosés.

Il convient alors de préparer **q** échantillons ( avec **q** au moins égal à 6) couvrant la gamme de concentration concernée par la méthode. Chaque échantillon sera analysé en double en appliquant la méthode décrite pour la répétabilité. Les valeurs obtenues pour chaque échantillon (**Xi et X'i** ) serviront de base aux calculs décrits plus loin.

Si on soupçonne un effet matrice (par exemple vins blancs ou vins rouges), la détermination sera effectuée sur chaque type de matrice.

##### 3.2.2.2.1. Cas de dilution du vin

En cas de dilution d'un vin présentant une valeur de concentration donnée du composé dosé, on prendra soin d'utiliser un mélange eau-éthanol d'un titre alcoométrique volumique égal à celui du vin dilué. Au moment de leur mélange, le vin et la solution hydroalcoolique seront à même température. On calcule directement les valeurs théoriques de concentration **Ti** des vins dilués.

##### 3.2.2.2.2. Cas des ajouts dosés

L'opérateur choisit un vin présentant une concentration connue **C0** du composé dosé. Ce vin constitue le premier échantillon de la série expérimentale. Il prépare les autres échantillons de la série par addition d'une solution de concentration connue **C1** du composé à doser. Cette solution sera préparée à partir d'un mélange eau-éthanol d'un titre alcométrique volumique égal à celui du vin dilué et placé à la même température que le vin. Partant d'un volume de vin donné **P0**, il sera ajouté un volume de solution **P1**, variable en fonction du niveau de concentration recherché. On obtient ainsi un volume final **V1**.

La concentration **Ti** en composé à doser d'un vin ayant reçu un ajout dosé sera



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

© OIV 1999

calculée selon la formule suivante :

$$T_i = \frac{C_0 P_0 + C_1 P_1}{V_1}$$

### 3.2.2.2.3. Cas particuliers

Dans certains cas, les protocoles décrits ci-dessus ne sont pas applicables. C'est le cas, par exemple, de la mesure du Titre alcoométrique volumique ou celui du dosage du Dioxyde de soufre libre.

Pour ces déterminations, les valeurs obtenues après dilution ou ajouts dosés ne peuvent pas être établies directement par les calculs simples indiqués ci-dessus. La seule solution utilisable consiste, après avoir laissé les vins dilués ou ayant reçu des ajouts dosés se reposer un temps suffisant pour retrouver les équilibres physiques ou chimiques dans le cas du Dioxyde de soufre libre, de procéder aux dosages des échantillons par les méthodes de référence OIV. Les valeurs obtenues par la méthode de référence seront utilisées comme valeur de concentration de base **Ti**.

### 3.2.2.3. Interprétation

On utilisera les valeurs de concentration calculées ou mesurées **Ti** et on reportera sur un graphique le valeurs mesurées **Xi** et **X'i** par la méthode usuelle par rapport à ces valeurs **Ti**. Le laboratoire pourra ainsi vérifier directement la linéarité de la méthode. En cas de non-linéarité partielle, le domaine d'application de la méthode doit être restreint aux concentrations correspondant à la partie linéaire.

***Exemple** : Lors de l'évaluation du dosage du dioxyde de soufre libre les valeurs suivantes ont été obtenues sur un vin ayant reçu des doses grandissantes de dioxyde de soufre.*

| *N° de l'échantillon* | *Valeur obtenue par méthode OIV (mg/l) Ti* | *Résultat N°1 (en mg/l) Xi* | *Résultat N°2 (en mg/l) X'i* |
|---|---|---|---|
| *1* | *0* | *0* | *0* |
| *2* | *18* | *17* | *17* |

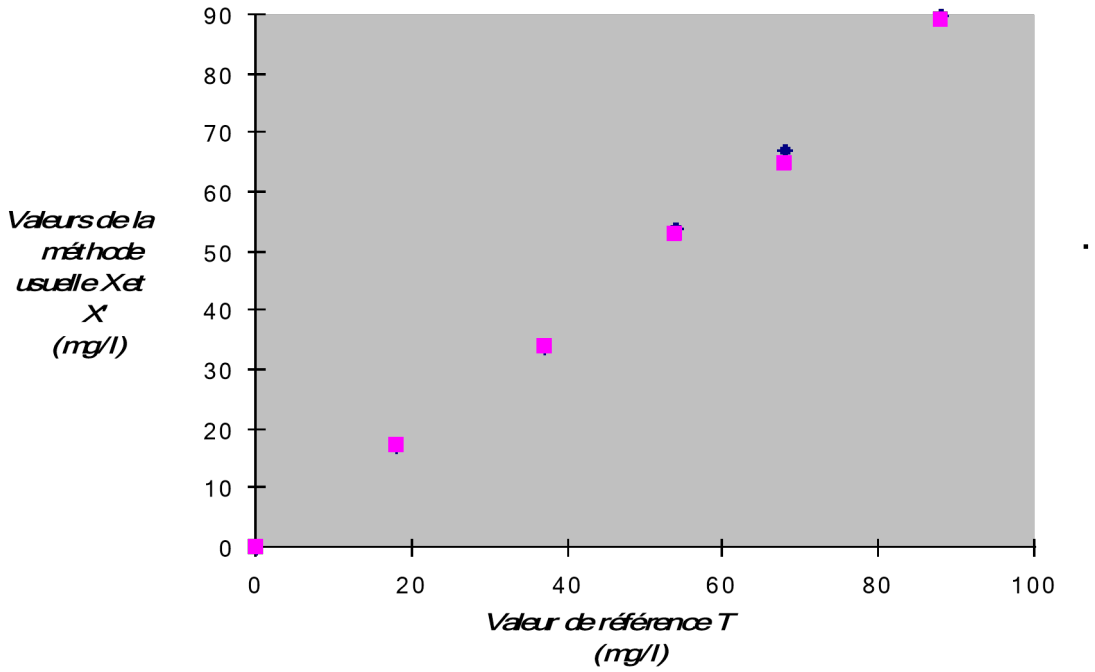


Exemplaire certifié conforme Mayence, 9 juillet 1999
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 1999

| | | | |
|---|---|---|---|
| *3* | *37* | *34* | *34* |
| *4* | *54* | *54* | *53* |
| *5* | *68* | *67* | *65* |
| *6* | *88* | *90* | *89* |

*Le graphique suivant représente les valeurs **Xi** et **X'i** mesurées par rapport aux valeurs de référence **Ti**. L'observation montre que la linéarité est bonne dans la gamme de mesure retenue. La dispersion des valeurs **Xi** et **X'i** est limitée.*




### 3.2.2.3.1. Analyse de la linéarité

Pour confirmer la linéarité de la méthode, le laboratoire peut effectuer une analyse plus poussée en utilisant les moyens classiques de l'analyse statistique des données.

#### 3.2.2.3.1.1. Détermination de la droite de régression et calcul de ses paramètres

La première étape consiste à déterminer, en utilisant la méthode des moindres carrés,



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

© OIV 1999

la droite de régression ajustée au plus près des mesures effectuées. Celle-ci aura pour fonction :

- x = a + bT

dans laquelle :

- **b** est la pente de la droite de régression
- **a** représente l'intersection de la droite de régression avec l'axe des ordonnées

Les étapes des calculs seront les suivantes :

#### 3.2.2.3.1.1.1. Calcul de la moyenne des résultats de la méthode usuelle

La moyenne des résultats de la méthode usuelle proposée (**Mx**) est calculée selon la formule suivante :

$$Mx = \frac{1}{q}\sum_{i=1}^{q} x_i$$

dans lesquelles :

- **q** est le nombre total d'échantillons analysés numérotés de **1** à **q**
- **xi** est la moyenne des doubles d'un l'échantillon **i,** pris dans la série analysée et calculée selon la formule :

$$x_i = \frac{1}{2}(X_i + X_i)$$

La moyenne des valeurs de référence (**MT**) est calculée selon la formule suivante :

$$MT = \frac{1}{q}\sum_{i=1}^{q} T_i$$



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

© OIV 1999

### 3.2.2.3.1.1.2. Calcul des paramètres de la droite de régression

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

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{q}(T_i - MT)(x_i - Mx)}{\sum_{i=1}^{q}(T_i - MT)^2}$$

$$a = Mx - bMT$$

### 3.2.2.3.1.1.3. Calcul de l'écart type résiduel

L'écart type résiduel **sy,x** est calculé par la formule :

$$S_{y,x} = \sqrt{\frac{1}{q-2}\sum_{i=1}^{q}(x_i - \hat{x_i})^2}$$

dans laquelle est la valeur de régression obtenue pour chaque échantillon **i** en utilisant la fonction définie pour la droite de régression :

$$\hat{x_i} = a + bT_i$$

### 3.2.2.3.1.1.4. Calcul de l'écart type de la pente

Le calcul de l'écart type **sb** de la pente **b** est réalisé selon la formule :

$$s_b = \frac{s_{y,x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{q}(x_i - Mx)^2}}$$

Dans la pratique, des logiciels courants (type tableur par exemple) permettent d'effectuer facilement les calculs exposés ci-dessus.

***Exemple :*** *En reprenant les données de l'exemple déjà utilisé plus haut, on obtient le tableau suivant :*



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

© OIV 1999

| *Ti (mg/l)* | *Xi (mg/l)* | *X'i (mg/l)* | *Valeurs moyennes xi= (Xi+X'i)/2* | *Valeurs de régression x□□* |
|---|---|---|---|---|
| *0* | *0* | *0* | *0* | *0,82* |
| *17* | *17* | *18* | *17,5* | *17,46* |
| *34* | *34* | *37* | *35,5* | *34,12* |
| *54* | *53* | *54* | *53,5* | *53,70* |
| *67* | *65* | *68* | *66,5* | *66,43* |
| *90* | *89* | *88* | *88,5* | *88,95* |

*Pour **q** =6 :*

- a = 0,821
- b = 0,979
- sx,y = 0,84
- sb = 0,01

### 3.2.2.3.1.2. Représentation des résidus de régression

Une représentation des résidus de régression peut être facilement faite en reportant sur un graphique les valeurs **ei** établies selon la formule :

$$e_i = x_i - \hat{x_i}$$

En cas de linéarité, les points obtenus doivent se répartir de façon aléatoire autour de la droite de fonction :

- x = 0

***Exemple :** Le tableau ci-dessous donne les valeurs calculées pour notre exemple :*

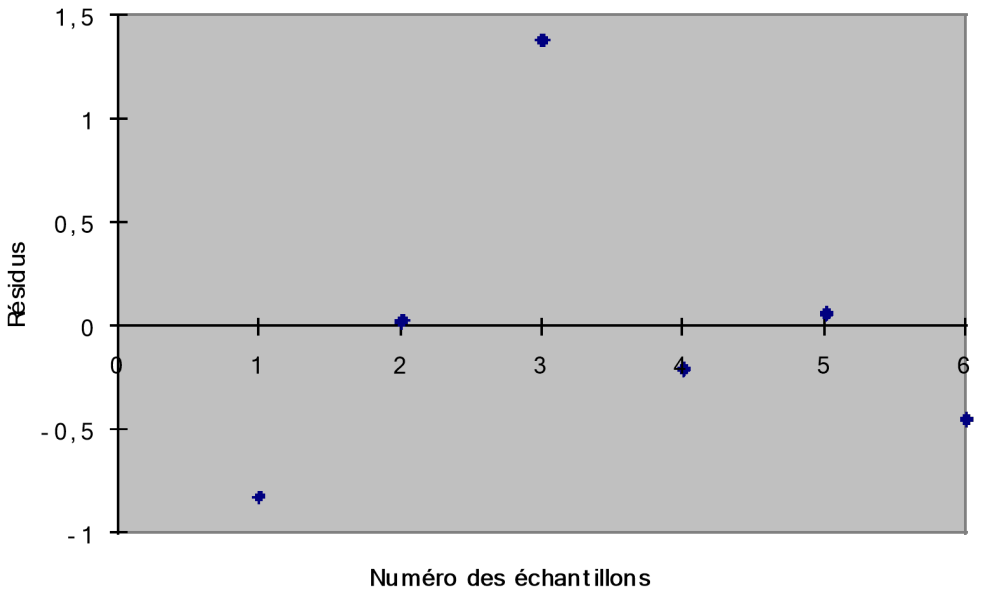


Exemplaire certifié conforme Mayence, 9 juillet 1999
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 1999

| *Valeurs moyennes xi* | *Valeurs de régression xˆi* | *Résidu moyen ei = x- xˆi* |
|---|---|---|
| *0* | *0,82* | *-0,82* |
| *17,5* | *17,46* | *0,03* |
| *35,5* | *34,12* | *1,38* |
| *53,5* | *53,70* | *-0,20* |
| *66,5* | *66,43* | *0,07* |
| *88,5* | *88,95* | *-0,45* |

*On obtient une représentation des résidus de régression donnée par le graphique suivant :*






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

© OIV 1999

On peut constater que, dans ce cas, les valeurs des résidus sont régulièrement réparties autour de la droite **x = 0**.

### 3.2.2.3.1.3. Test de FISHER

En cas de doute un test de FISHER peut être réalisé pour confirmer la linéarité.
On calculera le rapport :

$$Fobs. \frac{s_{y,x}^2}{Sr^2}$$

Dans laquelle **Sr** est l'écart type de répétabilité pour les valeurs **Xi** mesurées en double qui est calculé selon la formule décrite dans le paragraphe 4.2.1.
On utilisera la valeur critique de Snedecor avec un risque □□égal à 0,05 : $\mathbf{F_{1-□}}$ donnée par la table de la loi de Snedecor (Annexe N°1), en fonction de la valeur $\mathbf{v_2}$ qui est égale au nombre de doubles ayant servi à établir la valeur de $S_r$.

- $v_2 = q$

Et de la valeur $v_1$:

- $v_1 = q-2$

Si :

**1/** $\mathbf{F_{obs}}$ **□** $\mathbf{F_{1-□}}$ la non linéarité est confirmée.

**2/** $\mathbf{F_{obs}}$ **<** $\mathbf{F_{1-□}}$ on ne peut confirmer la non linéarité

***Exemple** : En utilisant toujours le même exemple, nous avons observé les valeurs suivantes :*

- sx,y = 0.84
- Sr = 1.32
- Fobs = 0.41
- v2 = 6
- v1 = 4



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

© OIV 1999

- F1-□ = 4.53

*La valeur $F_{obs}$ tenue est inférieure à la valeur* $F_{1-\square}$ *; on ne peut conclure à la non linéarité.*

### 3.2.3. Sensibilité

#### 3.2.3.1. Définition

La sensibilité de la méthode est la plus faible variation de la concentration en composé analysé qui peut être détectée.

#### 3.2.3.2. Détermination

La détermination de la sensibilité **S** est difficile à mettre en œuvre dans la pratique. On peut en faire une approche mathématique à partir de l'écart type résiduel de la droite de régression ($s_{y,x}$) calculé lors de l'étude de la linéarité de la méthode en appliquant la formule suivante :

$$S = \frac{t_{1/2}.t_1.S_{y,x}\sqrt{2}}{b}$$

Dans laquelle on utilise des valeurs des risques de première espèce □ et de deuxième espèce □ égales à **0,05** et où :

1/ $t_{1-\square/2}$ est la valeur donnée par la table de Student (annexe N°2) en fonction de la valeur **P** :

- P = 1 - □/2 = 1 – 0,025 = 0,975

Et de la valeur □□de degrés de liberté qui est égale à :

- v = q-1

Avec **q** représentant le nombre d'échantillons ayant servi à déterminer la linéarité.

2/ $t_{1-\square}$ est la valeur donnée par la table de Student (annexe N°2) en fonction de la valeur **P** :



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

© OIV 1999

$$P = 1 - \beta = 1 - 0{,}05 = 0{,}95$$

Et de la valeur □□de degrés de liberté qui est égale à :

- □ = q-1

Avec **q** représentant le nombre d'échantillons ayant servi à déterminer la linéarité.

3/ **b** est la pente de la droite de régression obtenue lors de l'étude de la linéarité de la méthode.

***Exemple :*** *En utilisant toujours le même exemple, pour lequel nous avons obtenu une valeur de l'écart type résiduel de la droite de régression*

- $s_{x,y}$ = 0.84

*Nous aurons :*

- q = 6
- v = 6-1 = 5
- t1-□/2 = 2.571
- t1-□ = 2.015
- b = 0.979

*La valeur de la sensibilité sera :*

$$S.\frac{2{,}571\,.\,2{,}015\,.\,0{,}843\,.\,\sqrt{2}}{0{,}979}\,.\,5{,}6\;mg$$

### 3.2.4. Reproductibilité intralaboratoire

#### 3.2.4.1. 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



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

© OIV 1999

de calibration différentes, à des jours différents.

Dans la pratique, la reproductibilité intralaboratoire peut être admise comme une expression de l'incertitude de mesure globale présentée par une méthode donnée dans le laboratoire considéré.

### 3.2.4.2. Détermination

L'opérateur choisira une série de vins présentant des valeurs différentes pour le paramètre analysé, se trouvant réparties dans la gamme recouverte par la méthode usuelle testée. Il appliquera la méthode usuelle testée régulièrement pendant une période au moins égale à un mois et conservera les résultats obtenus (**Xi**). La valeur de base **T** sera connue pour chacun de ces vins. Pour cela, le laboratoire pourra utiliser des échantillons de référence s'ils sont disponibles ou bien, par exemple, déterminer cette valeur par la méthode de référence OIV. Il pourra encore utiliser une valeur moyenne obtenue dans un temps court en utilisant la méthode usuelle en cours de test. La valeur **T** n'a ici qu'une signification relative ; elle sert de base de comparaison pour les valeurs qui vont être relevées au cours du temps. L'opérateur s'assurera de la parfaite conservation des vins utilisés.

On appliquera le protocle décrit pour le calcul de la répétabilité en utilisant les valeurs **W** obtenues.

***Exemple :*** *Le tableau ci-dessous donne quelques résultats obtenus lors de l'évaluation du dosage usuel du Dioxyde de soufre libre pour lequel 2 échantillons **E1** et **E2** de valeurs connues **T1** = 22 mg/l et **T2** = 55 mg/l ont été analysés chaque jour pendant une période de 1 mois. Les valeurs **W1** et **W2** sont les valeurs absolues des différences calculées entre la valeur vraie **T** et la valeur mesurée **X1** et **X2**.*

| *Jour de l'analyse* | *Résultat X1 (en mg/l)* | *W1 (valeur absolue)* | *Résultat X2 (en mg/l)* | *W2 (valeur absolue)* |
|---|---|---|---|---|
| *1* | *21* | *1* | *55* | *0* |
| *3* | *21* | *1* | *54* | *1* |
| *5* | *22* | *0* | *53* | *2* |
| *7* | *20* | *2* | *55* | *0* |
| *9* | *21* | *1* | *54* | *1* |



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

© OIV 1999

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *11* | *22* | *0* | *55* | *0* |
| *13* | *22* | *0* | *52* | *3* |
| *15* | *20* | *2* | *53* | *2* |
| *17* | *21* | *1* | *51* | *4* |
| *19* | *20* | *2* | *53* | *2* |
| *21* | *23* | *1* | *56* | *1* |
| *23* | *21* | *1* | *52* | *3* |
| *25* | *24* | *2* | *56* | *1* |
| *27* | *22* | *0* | *55* | *0* |
| *29* | *23* | *1* | *56* | *1* |
| *31* | *21* | *1* | *52* | *3* |

*Les valeurs calculées sont les suivantes :*

- **q** = 32
- **Sr** = 1,14 mg/l
- **r** = 3,2 mg/l

*Ce résultat permet d'affirmer que, avec une probabilité de 95%, les résultats obtenus par la méthode à l'étude auront une reproductibilité intralaboratoire inférieure à 3,2 mg/l. Cette valeur peut être utilisée comme valeur d'incertitude applicable à la méthode.*

### 3.2.5. Limite de détection

#### 3.2.5.1. Définition

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



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

© OIV 1999

est un paramètre des essais limites.

### 3.2.5.2. Détermination

Procéder à l'analyse en double de blancs au nombre de 20 puis déterminer la moyenne des valeurs obtenues $\mathbf{M_{blanc}}$ et l'écart type de la répétabilité $\mathbf{S_{blanc}}$ selon la méthode décrite pour la répétabilité au paragraphe 3.2.1. La limite de détection $\mathbf{L_D}$ est conventionnellement défini par la formule :

- $L_D = M_{blanc} + (3\ S_{blanc})$

E***xemple*** *: 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 pris en exemple :*

| *N° de l'échantillon* | *X (en mg/l)* | *X' (en mg/l)* | *x = (X+X')/2 (en mg/l)* |
|---|---|---|---|
| *1* | *0* | *0* | *0* |
| *2* | *0* | *1* | *0,5* |
| *3* | *0* | *0* | *0* |
| *4* | *0* | *0* | *0* |
| *5* | *0* | *0* | *0* |
| *6* | *1* | *0* | *0,5* |
| *7* | *0* | *0* | *0* |
| *8* | *0* | *0* | *0* |
| *9* | *0* | *0* | *0* |
| *10* | *0* | *0* | *0* |
| *11* | *0* | *0* | *0* |



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

© OIV 1999

| | | | |
|---|---|---|---|
| *12* | *0* | *0* | *0* |

*Les valeurs calculées sont les suivantes :*

- **q** = 12
- $\mathbf{M_{blanc}}$ = 0,083
- $\mathbf{S_{blanc}}$ = 0,29 mg/l
- $\mathbf{L_D}$ = 1,7 mg/l

### 3.2.6. Limite de quantification

#### 3.2.6.1. Définition

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

#### 3.2.6.2. Détermination

On utilisera la moyenne des valeurs obtenues $\mathbf{M_{blanc}}$ et l'écart type $\mathbf{S_{blanc}}$ calculé pour la détermination de la limite de détection qui sera conventionnellement multiplié par 10 pour obtenir la valeur la limite de quantification $\mathbf{L_Q}$.

- $L_Q = M_{blanc} + 10 \times S_{blanc}$

***Exemple** : En reprenant toujours le même exemple, le calcul de la limite de quantification sera :*

- $L_Q$ = 3,7 mg/l

### 3.2.7. Robustesse

#### 3.2.7.1. 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.



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

© OIV 1999

#### 3.2.7.2. Détermination

Si un doute existe sur l'influence de la variation de paramètres opératoires, le laboratoire mettra en œuvre un plan 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.

L'emploi des plans d'expériences est très bien décrit dans les références bibliographiques (6) et (8).

### 3.2.8. Spécificité

#### 3.2.8.1. Définition

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

#### 3.2.8.2. Détermination

S'il existe un doute sur la spécificité de la méthode testée, le laboratoire mettra en œuvre des plans d'expérience visant à déterminer si des interférences sont apportées par la présence d'autres composés que le composé recherché.

## 3.3. Raccordement de la méthode usuelle à la méthode de référence OIV

Le racordement de la méthode usuelle à la méthode de référence OIV sera réalisé en deux étapes, la première consiste à comparer les répétabilités des deux méthodes, la seconde à déterminer la justesse de la méthode usuelle par rapport à la méthode de référence.

### 3.3.1. Comparaison des répétabilités

#### 3.3.1.1. Répétabilité de la méthode de référence

La valeur de la répétabilité de la méthode de référence OIV est généralement donnée par le *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts*. Dans le cas où cette valeur n'a pas été déterminée, le laboratoire devra analyser 30 échantillons en double par la méthode de référence dans les conditions de la répétabilité en procédant selon la méthode décrite au paragraphe 4.2.1.

#### 3.3.1.2. Comparaison des répétabilités des deux méthodes

La comparaison est directe. Si la valeur de répétabilité de la méthode usuelle 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



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

© OIV 1999

des charges qu'il a accepté pour la méthode concernée. Dans ce dernier cas, il pourra aussi appliquer un test de FISHER pour savoir si la valeur trouvée pour la méthode usuelle est significativement supérieure à celle de la méthode de référence.

#### 3.3.1.2.1. Test de FISHER

Dans le cas où le laboratoire aura établi lui-même la répétabilité de la méthode de référence, il pourra utiliser un test de FISHER pour vérifier si les deux valeurs de répétabilité sont comparables.

On calculera le rapport :

$$Fobs\,.\,\frac{Sr^2}{Sréf^2}$$

On utilisera la valeur critique de Snedecor avec un risque □□égal à 0,05 : **F1-□□** qui est donnée en fonction du nombre de doubles ayant servi à établir la valeur de l'écart type de répétabilité de la méthode usuelle **Sr : □1** et celle du nombre de doubles ayant servi à établir la valeur de de l'écart type de répétabilité de la méthode de référence **Sréf : □2**. Cette valeur est lue dans la table de la loi de Snedecor (Annexe N°1)

Si :

1/ $\mathbf{F_{OBS} > F_{1-□,}}$ la valeur de la répétabilité de la méthode usuelle est significativement supérieure à celle de la méthode de référence.

2/ $\mathbf{F_{OBS} < F_{1-□,}}$ on ne peut affirmer que la valeur de la répétabilité de la méthode usuelle 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 prise comme exemple est :*

- **Sr** = 0,54 mg/l

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

- **Sréf** = 0,39 mg/l



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

© OIV 1999

$$\text{Fobs} \cdot \frac{0{,}54^2}{0{,}39^2} \cdot \frac{0{,}29}{0{,}15} = 1{,}93$$

- $V_2 = 12$
- $V_1 = 12$
- $\square = 0.05$
- $F_{1-\square} = 2.69$

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

### 3.3.2. Justesse de la méthode usuelle par rapport à la méthode de référence.

#### 3.3.2.1. 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.

#### 3.3.2.2. Détermination

La justesse sera déterminée à partie d'une série de **q** vins présentant des valeurs de concentration du composé analysé couvrant la gamme de mesures pour laquelle la validation est recherchée. En pratique, un minimum de 50 vins doit être mise en œuvre ; une valeur de 100 vins est souhaitable.

Chaque échantillon sera analysé en double par les deux méthodes dans un temps bref pour chaque échantillon.

On calculera les valeurs moyennes $\mathbf{x_i}$ des 2 mesures $\mathbf{X_i}$ et $\mathbf{X'_i}$ effectuées par la méthode usuelle et les valeurs moyennes $\mathbf{y_i}$ des 2 mesures $\mathbf{Y_i}$ et $\mathbf{Y'_i}$ effectuées par la méthode de référence.

#### 3.3.2.3. Calculs

On reprendra la représentation ci-dessus définie de chaque échantillon dans un système de coordonnées orthonormé par des points d'abcisses $\mathbf{x_i}$ et d'ordonnées $\mathbf{y_i}$.

Si les valeurs obtenues par les deux méthodes étaient identiques, les points



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

© OIV 1999

représentés seraient parfaitement alignés sur une droite dont la fonction serait :

- y = x

Il s'agit de la droite théorique idéale.
Dans la pratique, les points seront répartis d'une manière plus aléatoire. On établira ainsi, par les moyens décrits pour l'estimation de la linéarité, la droite de régression obtenue avec les valeurs trouvées dont l'équation sera de la forme :

- y = bx + a

On calculera les paramètres de cette droite de régression et on procédera à la comparaison de cette dernière et de la droite idéale **y = x**.
Les étapes des calculs seront les suivantes :

#### 3.3.2.3.1. Calcul de la moyenne des résultats des deux méthodes

La moyenne des résultats de la méthode proposée (**Mx**) ou celle des résultats de la méthode de référence (**My**) sont calculées selon les formules suivantes :

$$Mx = \frac{1}{q}\sum_{i=1}^{q} x_i$$

$$My = \frac{1}{q}\sum_{i=1}^{q} y_i$$

dans lesquelles :

- q est le nombre total d'échantillons analysés.
- $x_i$ est la moyenne des doubles de l'échantillon i
- $y_i$ est la moyenne des doubles de l'échantillon **i**

$d_i$ est la différence algébrique, pour l'échantillon **i**, des résultats moyens des deux méthodes. Sa valeur est donnée par la formule :



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

© OIV 1999

- $d_i = x_i - y_i$

### 3.3.2.3.2. Calcul de la moyenne algébrique des différences des résultats des deux méthodes

La moyenne algébrique des différences des résultats (**Md**) des deux méthodes (biais moyen) est calculée selon la formule suivante :

$$Md = \frac{1}{q}\sum_{i=1}^{q} d_i = Mx - My$$

### 3.3.2.3.3. Calcul de l'écart type de la différence des résultats entre les deux méthodes

Le calcul de l'écart type de la différence des résultats entre les deux méthodes ($S_d$) est effectué selon la formule suivante :

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

### 3.3.2.3.4. Calcul des paramètres de la droite de régression

Les paramètres de la droite de régression sont établis de la façon suivante :

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{q}(x_i - Mx)(y_i - My)}{\sum_{i=1}^{q}(x_i - Mx)^2}$$

$$a = My - bMx$$

### 3.3.2.3.5. Calcul de l'écart type résiduel

L'écart type résiduel $s_{y,x}$ est calculé par la formule :



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

© OIV 1999

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{1}{q-2}\sum_{i=1}^{q}(y_i - \hat{y_i})^2}$$

dans laquelle $\hat{y}_i$ est la valeur de régression obtenue pour chaque échantillon **i** en utilisant la fonction définie pour la droite de régression :

$$\hat{y_i} = bx_i + a$$

### 3.3.2.3.6. Calcul de l'écart type de la pente

Le calcul de l'écart type **sb** de la pente **b** est réalisé selon la formule :

$$s_b = \frac{s_{y,x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{q}(x_i - Mx)^2}}$$

### 3.3.2.4. Interprétation

Si les deux méthodes donnent des résultats identiques, la droite de régression obtenue

- y = bx + a

Sera très proche de la droite théorique

- y = x

Il convient de vérifier l'égalité entre les deux droites en appliquant les tests suivants :

### 3.3.2.4.1. Vérification de la pente

La pente de la droite de régression doit être statistiquement non différente de 1. Cela sera vérifié en appliquant les comparaisons suivantes :



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

© OIV 1999

$$b - (t_{1-\alpha/2} * s_b) < 1 < b + (t_{1-\alpha/2} * s_{b)}$$

Dans laquelle la valeur **t** est lue dans la table de Student (Annexe N°2) en fonction du nombre **v** de degrés de liberté avec :

- v = q - 2

Et de la valeur **P** de la table de Student qui, pour un risque d'erreur □□égal à 0,05 est égale à :

- P = 1 - $\alpha/2$ = 1 - 0,025 = 0,975

### 3.3.2.4.2. Vérification de la moyenne des différences

Le biais moyen observé **Md** doit être statistiquement non différent de 0.
Cela sera vérifié en appliquant les comparaisons suivantes :

$$Md - ((t_{1-\alpha/2})s_d/\sqrt{q}) < 0 < Md + ((t_{1-\alpha/2})s_d/\sqrt{q})$$

Dans laquelle la valeur **t** est lue dans la table de Student (Annexe N°2) en fonction du nombre **v** de degrés de liberté avec :

- v = q - 1

Et pour un risque d'erreur □□égal à 0,05. La valeur **P** de la table de Student est égale à :

- P = 1 - $\alpha/2$ = 1 - 0,025 = 0,975

***Exemple :*** *Le tableau suivant donne les résultats obtenus pour le dosage du Dioxyde de soufre libre par la méthode usuelle étudiée et par la méthode de référence OIV. Le nombre d'échantillons analysés est ici limité à 28 pour alléger la présentation.*

| *Xi (mg/l)* | *X'i (mg/l)* | *Yi (mg/l)* | *Y'i (mg/l)* | *Moyenne xi (mg/l)* | *Moyenne yi (mg/l)* | *di = yi-xi* | *Régres-sion y□i* | *Résidu moyen yi- y□i* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|



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

© OIV 1999

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 22 | 20 | 23 | 21 | 21 | 22 | -1 | 21,39 | 0,61 |
| 27 | 27 | 30 | 30 | 27 | 30 | -3 | 26,91 | 3,08 |
| 29 | 28 | 30 | 31 | 28,5 | 30,5 | -2 | 28,30 | 2,20 |
| 15 | 17 | 18 | 18 | 16 | 18 | -2 | 16,78 | 1,22 |
| 9 | 10 | 11 | 11 | 9,5 | 11 | -1,5 | 10,79 | 0,21 |
| 3 | 3 | 6 | 6 | 3 | 6 | -3 | 4,80 | 1,19 |
| 19 | 20 | 17 | 18 | 19,5 | 17,5 | 2 | 20,00 | -2,50 |
| 14 | 11 | 14 | 14 | 12,5 | 14 | -1,5 | 13,56 | 0,44 |
| 31 | 29 | 23 | 23 | 30 | 23 | 7 | 29,68 | -6,69 |
| 32 | 30 | 28 | 27 | 31 | 27,5 | 3,5 | 30,60 | -3,10 |
| 18 | 20 | 21 | 20 | 19 | 20,5 | -1,5 | 19,54 | 0,95 |
| 16 | 16 | 18 | 19 | 16 | 18,5 | -2,5 | 16,78 | 1,72 |
| 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 0 | 30,60 | 0,40 |
| 22 | 22 | 24 | 24 | 22 | 24 | -2 | 22,31 | 1,69 |
| 25 | 25 | 24 | 25 | 25 | 24,5 | 0,5 | 25,07 | -0,57 |
| 24 | 26 | 26 | 26 | 25 | 26 | -1 | 25,07 | 0,93 |
| 22 | 26 | 26 | 26 | 24 | 26 | -2 | 24,15 | 1,85 |
| 22 | 23 | 24 | 23 | 22,5 | 23,5 | -1 | 22,77 | 0,73 |
| 11 | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 | 0 | 12,17 | -1,17 |
| 10 | 13 | 9 | 9 | 11,5 | 9 | 2,5 | 12,64 | -3,64 |
| 16 | 17 | 17 | 17 | 16,5 | 17 | -0,5 | 17,24 | -0,24 |

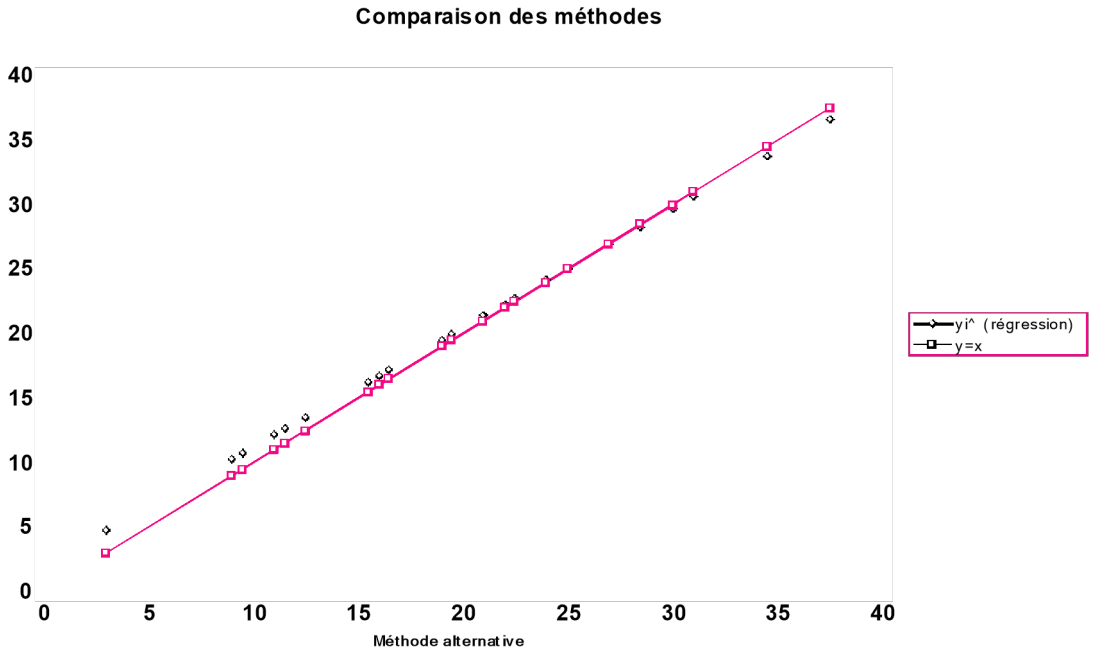


Exemplaire certifié conforme Mayence, 9 juillet 1999
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 1999

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *11* | *11* | *12* | *12* | *11* | *12* | *-1* | *12,17* | *-0,18* |
| *38* | *37* | *37* | *36* | *37,5* | *36,5* | *1* | *36,59* | *-0,09* |
| *35* | *34* | *37* | *36* | *34,5* | *36,5* | *-2* | *33,83* | *2,67* |
| *21* | *21* | *22* | *21* | *21* | *21,5* | *-0,5* | *21,39* | *0,11* |
| *10* | *8* | *10* | *11* | *9* | *10,5* | *-1,5* | *10,33* | *0,17* |
| *30* | *30* | *29* | *29* | *30* | *29* | *1* | *29,68* | *-0,68* |
| *16* | *15* | *15* | *15* | *15,5* | *15* | *0,5* | *16,32* | *-1,32* |

*On reportera sur un graphique la droite théorique* ***y*** *=* ***x*** *et la droite de régression. Une observation directe permettra de remarquer s'il existe une différence nette.*




*Les valeurs obtenues par le calcul sont les suivantes :*

***q*** *=28*



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

© OIV 1999

***a*** *= 2,04*

***b*** *= 0,92*

$\mathbf{M_d}$ *= - 0,41*

$\mathbf{S_d}$ *= 2,17*

$S_{x,y}$ *= 2,09*

$S_b$ *= 0,047*

*On pourra utilement représenter sur un graphique les écarts des valeurs moyennes* $\boldsymbol{x}_i$ *obtenues par la méthode usuelle testée par rapport aux valeurs* $\boldsymbol{y}_i$ *obtenues par la méthode de référence et par rapport aux valeurs* $\boldsymbol{Y\hat{}}_i$ *obtenues par le calcul de la droite de régression.*

*La vérification de la pente sera effectuée par le test décrit selon la formule :*

$$b - (t_{1-\alpha/2} * s_b) < 1 < b + (t_{1-\alpha/2} * s_b)$$

- q = 28
- v = q-2 = 26
- b = 0.92
- $t_{1-}\alpha_{/2}$ = 2.056
- $S_b$ = 0.047

$$0{,}92 - (2{,}056 * 0{,}047) < 1 < 0{,}92 + (2{,}056 * 0{,}047)$$

$$0{,}823 < 1 < 1{,}017$$

*Les valeurs obtenues encadrent bien la valeur 1. La pente n'est donc pas significativement différente de 1.*

*La vérification de la moyenne des différences sera effectuée selon le test décrit avec la formule :*

$$Md - ((t_{1-\alpha/2})s_d/\sqrt{q}) < 0 < Md + ((t_{1-\alpha/2})s_d/\sqrt{q})$$



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

© OIV 1999

- q = 28
- v = q-1 = 27
- $t_{1-}\alpha_{/2}$ = 2.056
- $M_d$ = -0.41
- $S_d$ = 2.17

$$-0{,}41 - ((2{,}052)2{,}17/\sqrt{28}) < 0 < -0{,}41 + ((2{,}052)2{,}17/\sqrt{28})$$

$$-1{,}25 < 0 < 0{,}43$$

*Les valeurs obtenues encadrent bien la valeur 0. La valeur du biais n'est pas significativement différente de 0.*

*Dans notre exemple, il est possible de conclure que les différences observées entre les résultats obtenus par la méthode usuelle testée et la méthode de référence ne sont pas significatives.*

# 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

| *v*1<br>*v*2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | *v*1<br>*v*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 |



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

© OIV 1999

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 |
| 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 |



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

© OIV 1999

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 |



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

© OIV 1999

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 | ∞ |
| $\upsilon 2$ $\upsilon 1$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | $\upsilon 2$ $\upsilon 1$ |

# Annexe N°2

# Table B

# Loi de STUDENT

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

| $\frac{P}{\upsilon}$ | 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 | $\frac{P}{\upsilon}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 |



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

© OIV 1999

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 |
| 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 |



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

© OIV 1999

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 | ¤ |
| $\upsilon$ 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 | $\upsilon$ P |

## REFERENCES


**(1) OIV, 1990.** ¤ Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts; *OIV Ed., Paris.*

**(2) Réglement CEE N° 2676/90**, 1990. ¤ Méthodes d'analyse communautaires applicables dans le secteur des vins ; *Journal Officiel des Communautés européennes*, L 272, année 33, 3 octobre 1990.

**(3) Norme ISO 5725¤1987**, 1987. ¤ Fidélité des méthodes d'essai ¤ Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée par essais interlaboratoires; *Indice de classement AFNOR: X 06¤04.1*

**(4) Norme AFNOR V03¤110¤1993**, 1993. ¤ Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse quantitative par rapport à une méthode de référence; *Indice de classement AFNOR: V03¤110.*

**(5) NEUILLY (M.) et CETAMA.** Modélisation et estimation des erreurs de mesures; *Lavoisier Ed.*, Paris.

**(6) Rapport d'une Commission SFSTP**, 1992. ¤ Guide de validation analytique; *S. T P. PHARMAPRATIQUES* 2, (4), 2 0 5 ¤ 2 2 6.

**(7) BOUVIER (J.C.)**, 1995. Guide d'évaluation et de validation d'une méthode d'analyse; *INRA (communication personnelle).*

**(8) PEREIRA MONTEIRO (M.J.) et BERTRAND (A.)**, 1994. ¤ Validation d'une méthode de dosage. Application à l'analyse des amines biogènes du vin; *Bulletin de l'OIV*, 765¤766,




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

© OIV 1999

pp. 916□962.



© OIV 1999

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