

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

(Résolution oeno 7/2000)

1 - Objet : établir la limite de détection et la limite de quantification d'une méthode.

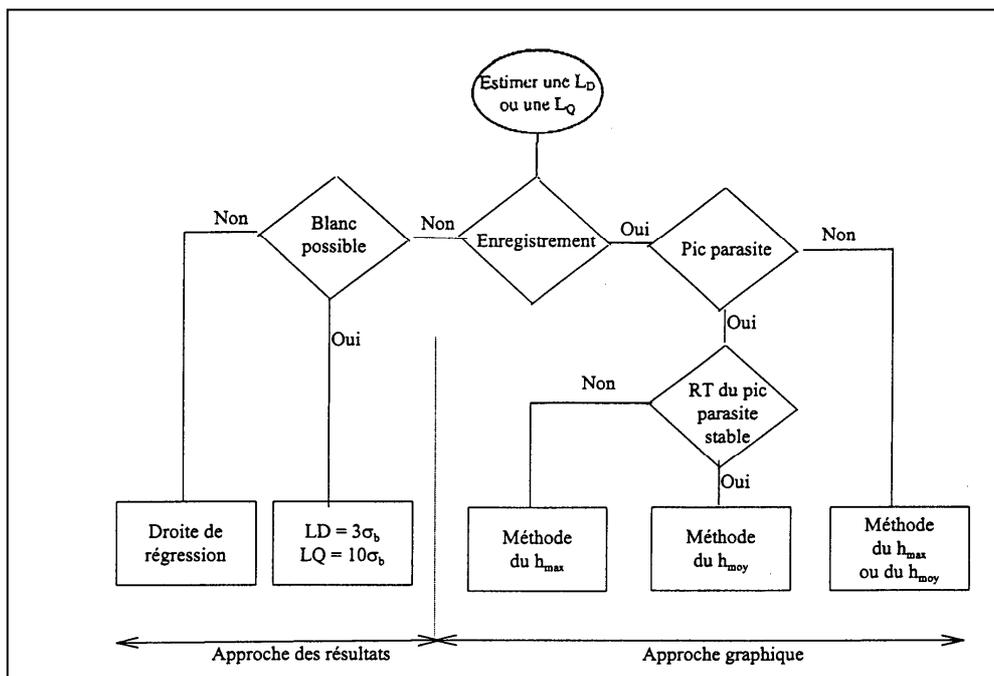
Remarque : Le calcul proposé établit des valeurs « limites de détection et de quantification » relatives à la réponse instrumentale. Pour une méthode donnée, le calcul final de ces valeurs doit prendre en compte les facteurs provenant de la préparation de l'échantillon

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.

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.

$$L_D = m_{\text{blanc}} + 3 S_{\text{blanc}}, \text{ et}$$
$$L_Q = m_{\text{blanc}} + 10 S_{\text{blanc}}, \text{ avec}$$

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

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 α 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 multiplication est 10 (risque α de 0,5‰).

4.2 - approche "graphique"

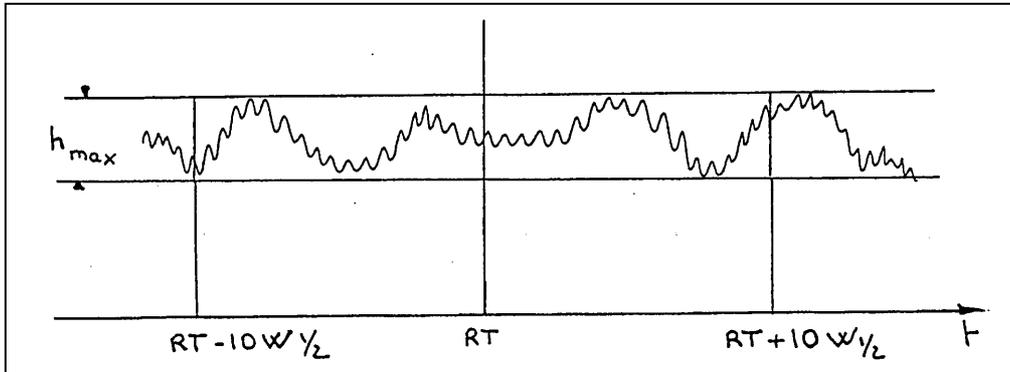
Pour la méthode d'analyse qui fournit un enregistrement graphique (ex : chromatographie) ; la limite de détection est estimée à partir du bruit de fond de l'enregistrement de blanc d'analyse sur un échantillon.

$$L_D = 3 \times h \times R \text{ (le risque associé reste inférieur à 0,13 \%), et}$$
$$L_Q = 10 \times h \times R \text{ (le risque associé reste inférieur à 0,5‰), avec}$$

- 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.

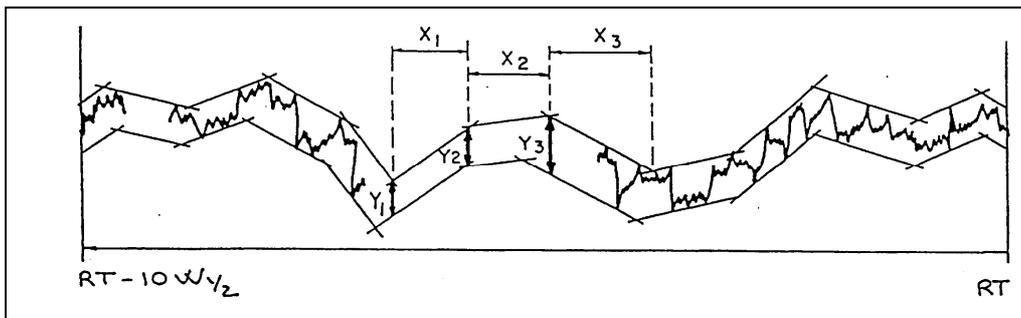
- R le facteur de réponse quantité/signal, exprimée en quantité matière/hauteur.
- A chaque fois, trois séries de trois injections sont réalisées sur des blancs à plusieurs jours d'intervalle.

4.2.1 - méthode du h_{\max}



- agrandir au maximum le bruit de fond (figure 1 ci-dessus) ;
- centrer sur le temps de rétention du produit (RT) ;
- dessiner une fenêtre de 10 largeurs du pic à mi-hauteur ($W/2$) 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 $\rightarrow h_{\max}$;
- calculer le facteur de réponse (facteur R) ;
- $L_{D\max} = 3 \times h_{\max} \times R$.
- $L_{Q\max} = 10 \times h_{\max} \times R$

4.2.2 - méthode du h_{moyen}



- 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 ($\bar{y} = h_{\text{moyen}}$) ;
- calculer le facteur de réponse (Facteur R) ;
- $L_{D\text{moy}} = 3 \times h_{\text{moy}} \times R.$
- $L_{Q\text{moy}} = 10 \times h_{\text{moy}} \times R.$

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

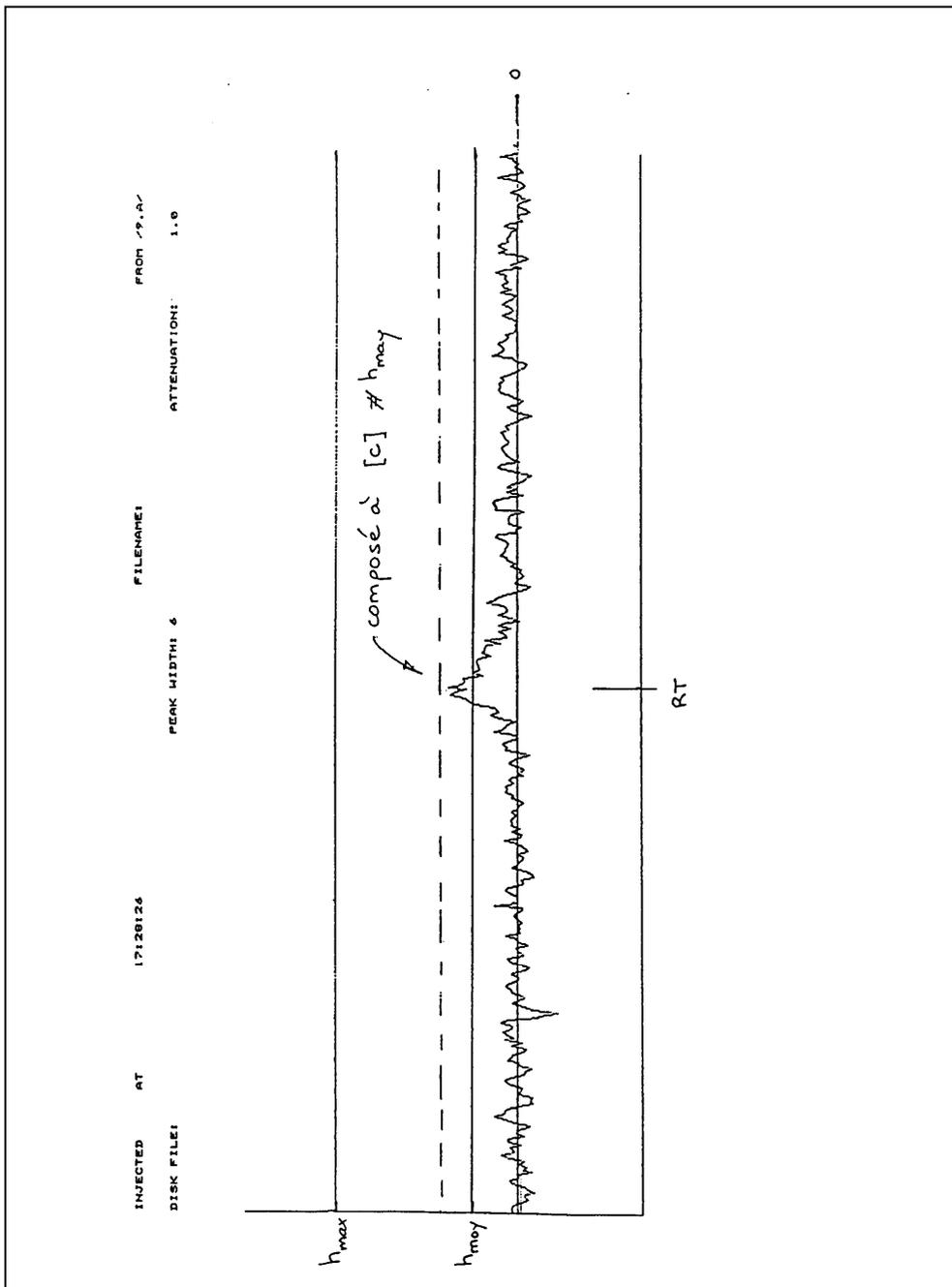


Figure n°3 : validation des calcul de limites concentration du composé proche du H_{moy}
NOTE : La ligne pointillée correspond à la valeur réelle injectée.

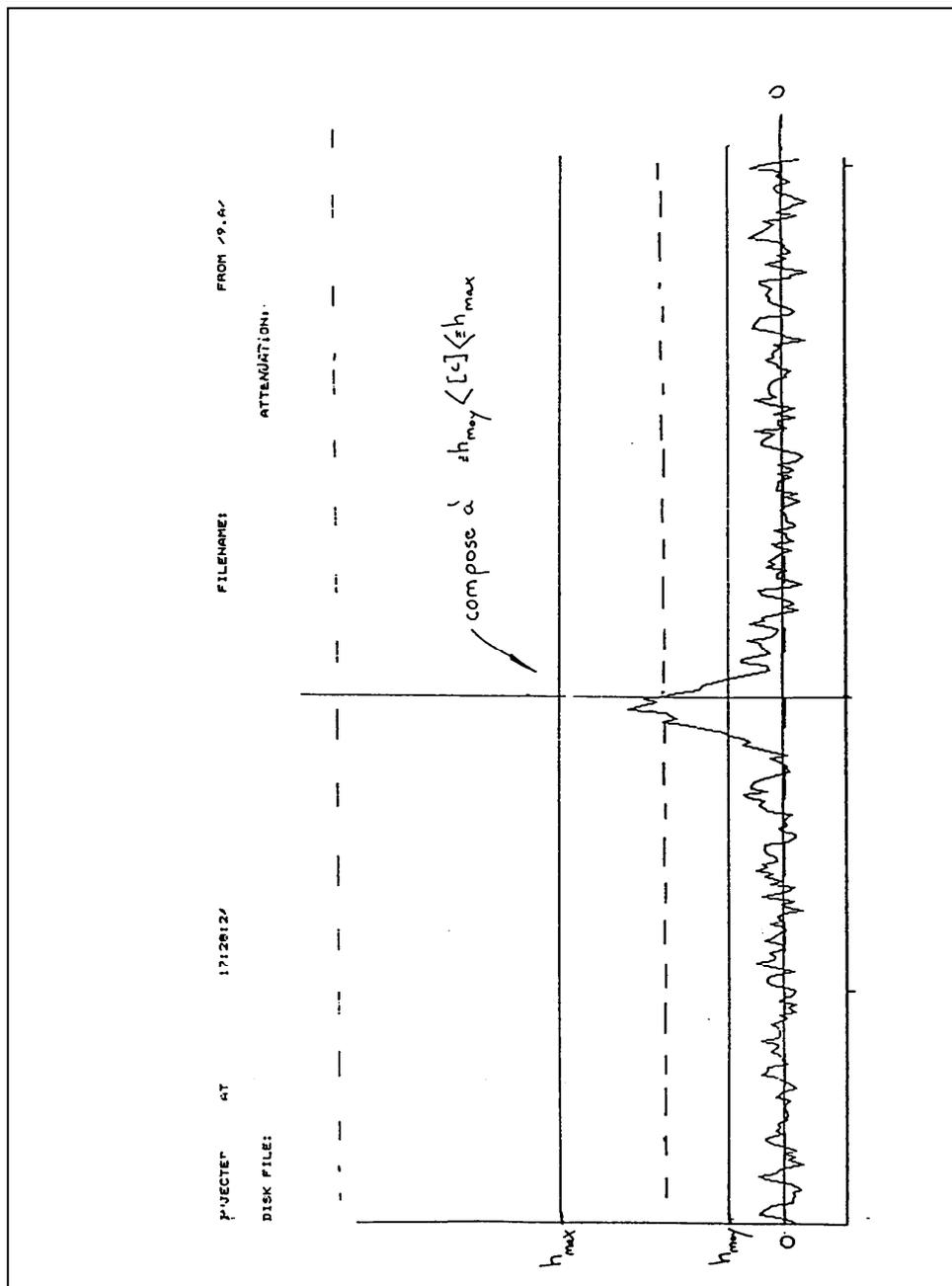


Figure n°4 : validation des calcul de limites concentration du composé comprise entre le H_{moy} et le H_{max}
 NOTE : La ligne pointillée correspond à la valeur réelle injectée.