

## 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 :**

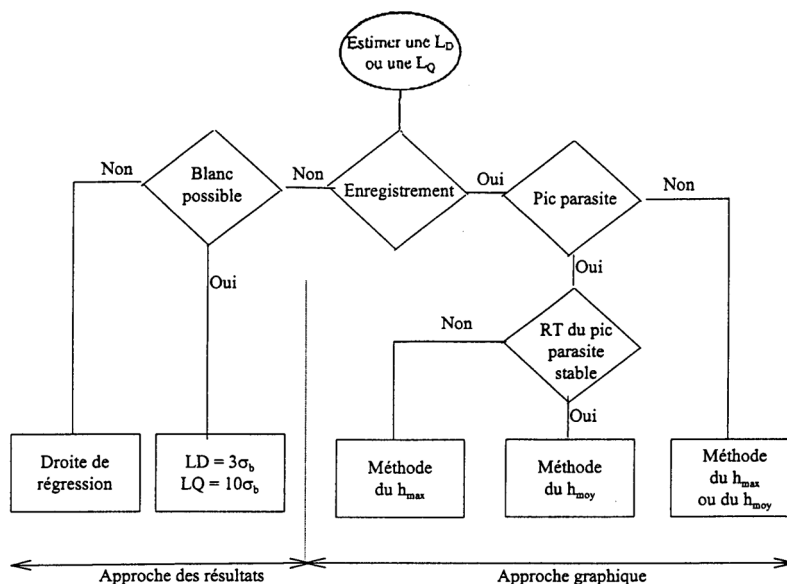
Établir la limite de détection et la limite de quantification d'une méthode.

**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.

### 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  $m_{\text{blanc}}$  et  $S_{\text{blanc}}$  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°/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  $\alpha$  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  $\alpha$  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 estimée à partir du bruit de fond de l'enregistrement de blanc d'analyse sur un échantillon.

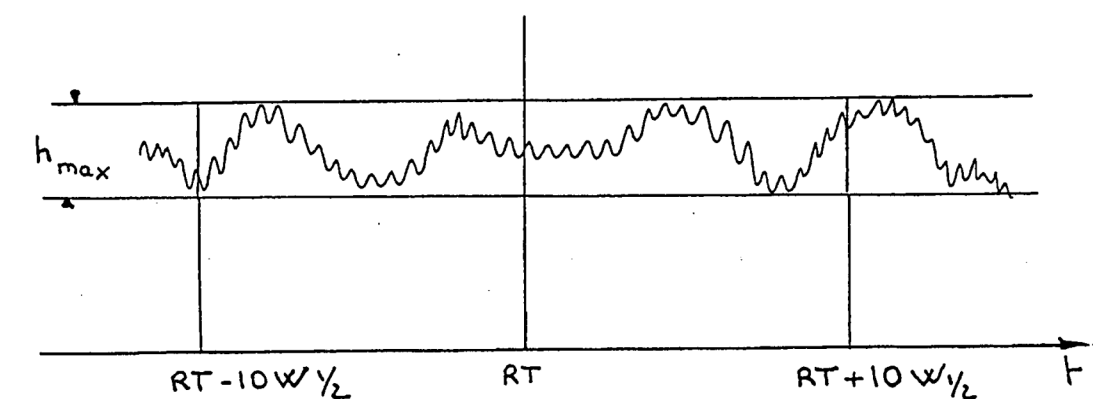
$L_D = 3 \sigma h \square R$  (le risque associé reste inférieur à 0,13 %), et

$L_Q = 10 \sigma h \square R$  (le risque 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.

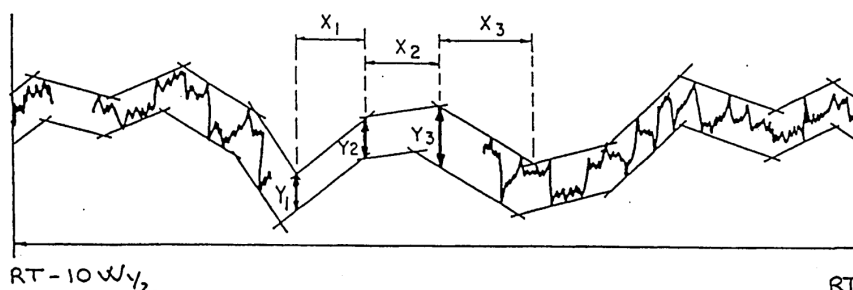
A chaque fois, trois séries de trois injections sont réalisées sur des blancs à plusieurs jours d'intervalle.

#### 4.2.1. méthode du $h_{max}$



- 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 ( $W_{1/2}$ ) 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  $h_{max}$  ;
- calculer le facteur de réponse (facteur R) ;
- $L_{Dmax} = 3 \cdot h_{max} \cdot R$ .
- $L_{Qmax} = 10 \cdot h_{max} \cdot R$

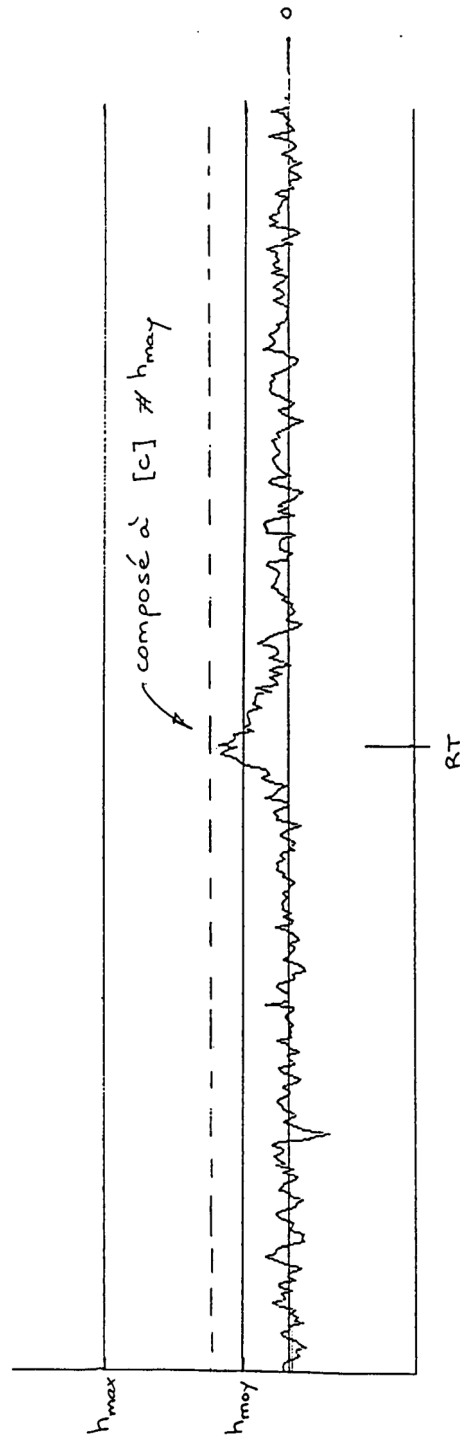
#### 4.2.2. méthode du $h_{moyen}$



- 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) ;
- $L_{\text{Dmoy}} = 3 \times h_{\text{moy}} \times R$ .
- $L_{\text{Qmoy}} = 10 \times h_{\text{moy}} \times R$ .

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

INJECTED AT 17120126 FILENAME: FROM 19.2 ATTENUATION: 1.0  
 DISK FILE: PEAK WIDTH: 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 mais cette figure étant donnée à titre d'exemple, elle peut être supprimée du texte final.

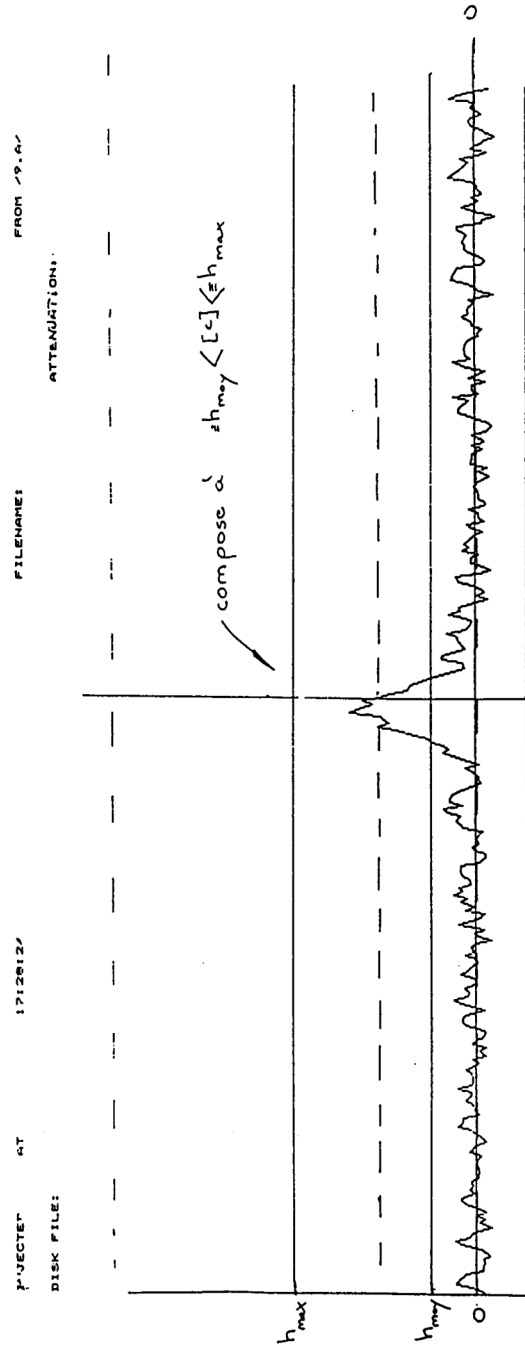




Figure n°4 : validation des calcul de limites concentration du composé comprise entre le  $H_{\text{moy}}$  et le  $H_{\text{max}}$

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.