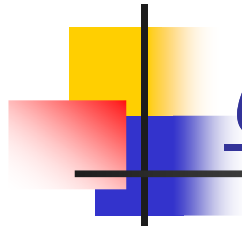


LIMITES DE QUANTIFICATION :

Comment respecter les exigences des cahiers des charges ?

Sonia WANNER





Quelle est sa définition ?

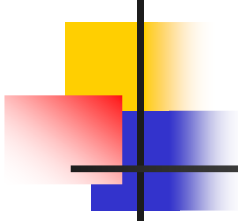
LIMITE DE QUANTIFICATION

- Définition NF T90-210
(mai 2009) :

Plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être **déterminé quantitativement** dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode
avec une exactitude définie

- Définition PR NF ISO/TS 13530
(janvier 2007) :

Plus faible concentration d'une substance dans une matrice définie, où **une identification positive et une mesure quantitative** peuvent être obtenues au moyen d'une méthode spécifiée



Quels sont les modes d'évaluation?

Selon XP T90-210
(1999)

3 modes d'évaluation
associés

Issue de l'étude :
-Linéarité
-Blanc matrice
-Vérification LQ choisie

LIMITE DE QUANTIFICATION

Selon PRNFISO/TS 13530
(2007)

$$x_{LQ} = 3 * x_{LD}$$

x_{LD} :
Conc. de l'analyte
à un rapport
 $S/N = 3$

Selon NF T90-210
(2009)

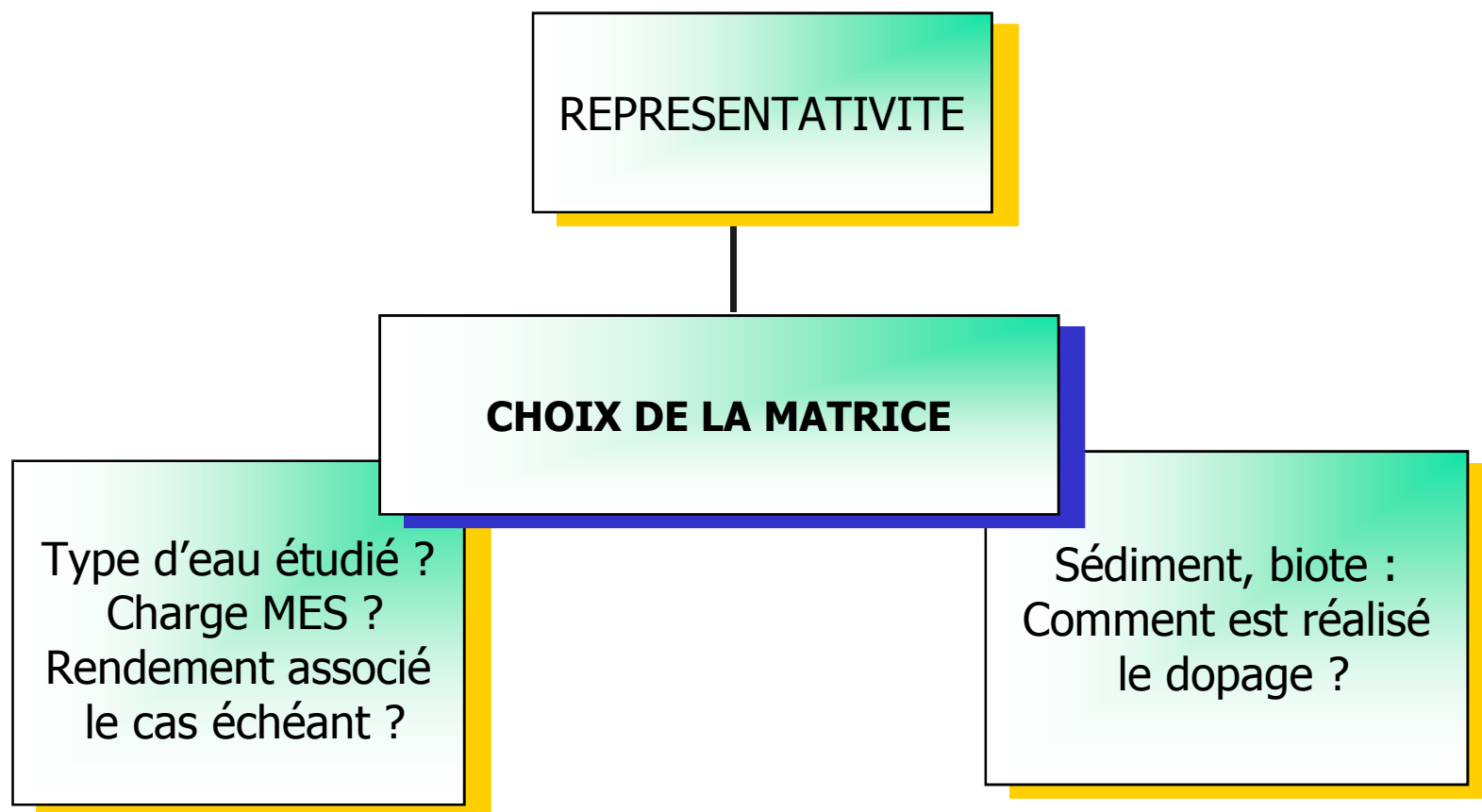
Evaluation
de l'exactitude
associée

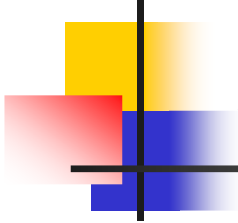
Evaluation selon NF T90-210

(mai 2009)

Organisation des essais	-Choix de la matrice considérée -Ajout de l'analyte -Fractionnement En $n \geq 5$ prises d'essai (conditions de fidélité intermédiaire) Chacune des analyses répétées $r \geq 2$ fois (conditions de répétabilité)
Estimation de l'exactitude	z_{LQ} : grandeur moyenne calculée s_{LQ} : écart-type de fidélité intermédiaire
Interprétation	$z_{LQ} - 2 * s_{LQ} > LQ-EMA(\%) * LQ$ $z_{LQ} + 2 * s_{LQ} < LQ+EMA(\%) * LQ$

Difficultés associées – Arbitrage du laboratoire





Arbitrage du laboratoire

- Définition des groupes de matrices
 - Eaux sanitaires
 - Eaux environnementales
 - Souterraines
 - Superficielles
 - Eaux industrielles
 - Sédiment – Biote
- Si présence des analytes hors dopage
 - Utilisation de solution synthétique
 - Soustraction de la teneur hors dopage >LD
 - Incertitude associée au dopage
- Prise en compte du rendement associé à la méthode
 - Evaluation préalable du rendement
 - Par matrice
 - Par niveau de concentration

Exemple d'évaluation

Etude de l'exactitude sur le matériau de référence (MR) de niveau 1 ou LQ

Paramètre	Hg 200
------------------	--------

Valeurs de référence	
Valeur de référence : Réf	0,050
Unité : pour Réf $\times 10^{-}$	$\mu\text{g/l}$
Incertitude-type sur Réf : $u_{\text{Réf}}$	
Biais maximal acceptable en %: $\text{Biais}_{\text{max}}$ %	
Ecart maximal acceptable en % : EMA%	30%
Application du rendement	oui
	non
Rendement moyen à 20% et 80% du domaine	95%
$\text{EMA}_{\text{Horwitz}}$	

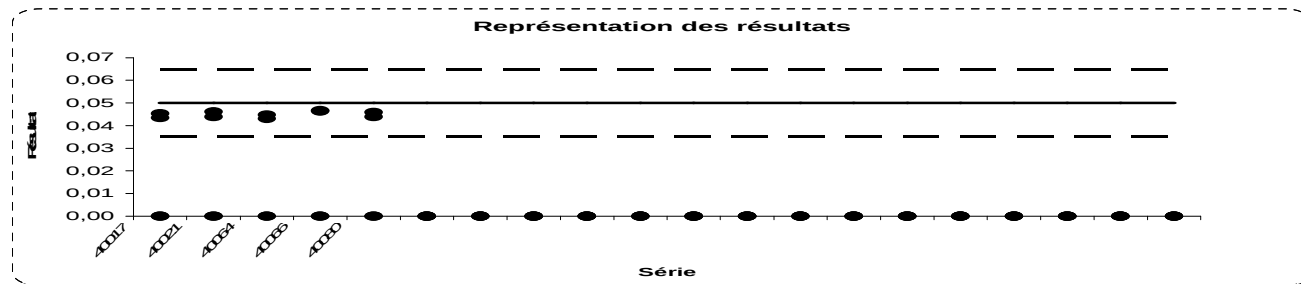
Conditions de fidélité intermédiaire des séries			Valeur du blanc	Résultats du matériau de référence lus dans une série			
Date	Opérateur	Origine du MR		n°1	n°2	n°3	n°4
23-juil	VF	Souterraine can0907-3806	0	0,0453	0,0434		
27/07/2009	VF	Superficielle can0907-1042	0	0,0461	0,0439		
08/09/2009	VF	souterraine can0907-3328	0	0,0448	0,0431		
10/09/2009	VF	RBES can0907-3512	0	0,0464	0,0467		
24/09/2009	VF	superficielle can0909-4054	0	0,0439	0,0459		

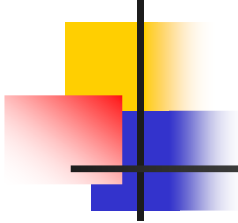
Interprétation

Nombre de séries n	5
Nombre de répétitions par série r	2
Moyenne générale $\bar{z}$	0,0
Variance de répétabilité : $S_{\text{répét}}^2$	0,0000015
Variance des moyennes : $s(\bar{z}_i)^2$	0,0000010
Variance inter-séries : S_B^2	0,0000002
Variance de fidélité intermédiaire S_{Fi}^2	0,0000018
Ecart-type de fidélité intermédiaire : $S_{\text{répét}}$	0,0012422
Ecart-type de fidélité intermédiaire : S_{Fi}	0,0013239
CV de répétabilité $CV_{\text{répét}}$ en %	0,0276346
CV de fidélité intermédiaire CV_{Fi} en %	2,9%

Interprétation de l'exactitude (T90-210)	
Ref	0,050
EMA	0,015
Réf + EMA	0,065
$\bar{z} + 2 \times s_{Fi}$	0,048
$\bar{z} - 2 \times s_{Fi}$	0,042
Réf - EMA	0,035
Conclusion :	Sur le matériau de référence, l'exactitude de la méthode est vérifiée

Interprétation du risque β (T90-210)	
Si l'exactitude de la méthode n'était pas réellement vérifiée sur l'échantillon étudié dans plus de 5% des cas alors le laboratoire a une probabilité β de	
entre Ref $\pm$ EMA	0,1881% d'avoir un résultat compris

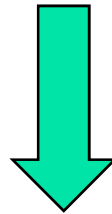




Que signifie le risque β ?

Estime la probabilité de déclarer conforme l'échantillon
testé lorsque l'échantillon ne l'est pas.

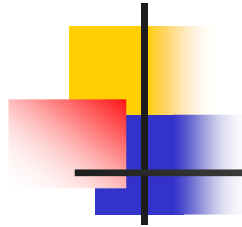
Capitalisation des données



Evaluation de l'étude menée

Capitaliser le savoir

Prouver la fiabilité des résultats obtenus

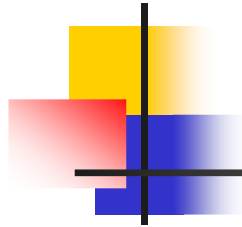


Valorisation des résultats

**VALIDATION DE
METHODE =
processus clé
en 3 étapes**

Pr NF ISO/TS 13530 (2007)

- **Validation primaire :**
choix de la méthode
- **Validation secondaire :**
évaluation des
performances en vue de
son utilisation en routine
- **Validation tertiaire :**
contrôle qualité analytique
en routine



Contrôle qualité intra-laboratoires

Validation primaire et secondaire :

- Choix du système capable de produire une LQ d'exactitude convenable

Validation tertiaire :

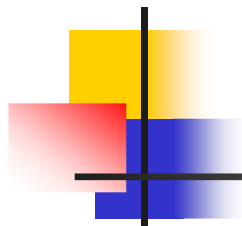
- Assurer la maîtrise du système et surveiller son fonctionnement en routine



Prise en compte des 5M
(conditions de reproductibilité)



Participation EIL – Essais collaboratifs
-Existence d'un circuit
-Niveau étudié

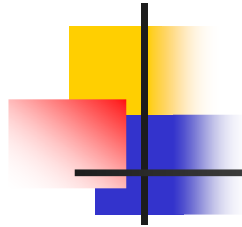


Exigences réglementaires

Directive 2009/90/CE du 31 juillet 2009

Critères de performances minimaux pour les méthodes d'analyse

Disposition à considérer	Critère
Incertitude de mesure au niveau NQe	Inférieure ou égale à 50% (avec $k=2$)
Limite de quantification	Inférieure ou égale à 30% du niveau NQe



Difficultés du laboratoire

Tributylétain cation :

NQe 0.0002µg/l

LQ à atteindre : 0.00006 µg/l

PCA :

NQe 0.4µg/l

LQ à atteindre : 0.12 µg/l

Diphényléthers bromés :

NQe 0.0005µg/l

LQ à atteindre : 0.00015 µg/l

Dibenzo(ah)anthracène :

NQep 0.00006µg/l

LQ à atteindre : 0.00002 µg/l

Phoxim :

NQep 0.0005µg/l

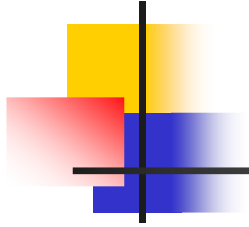
LQ à atteindre : 0.00015 µg/l

- **Maitrise particulière des consommables**
- **Maitrise particulière des solvants**
- **Application de méthodes spécifiques**

Conclusion

- Arbitrage du laboratoire
- Difficultés du laboratoire à répondre aux exigences réglementaires sur certains paramètres
- Maîtrise des performances en routine





Merci