Traitement des blancs dans le résultat analytique

limite de détection et incertitude

R. Losno, Professeur, Université Paris7, 13 novembre 2007

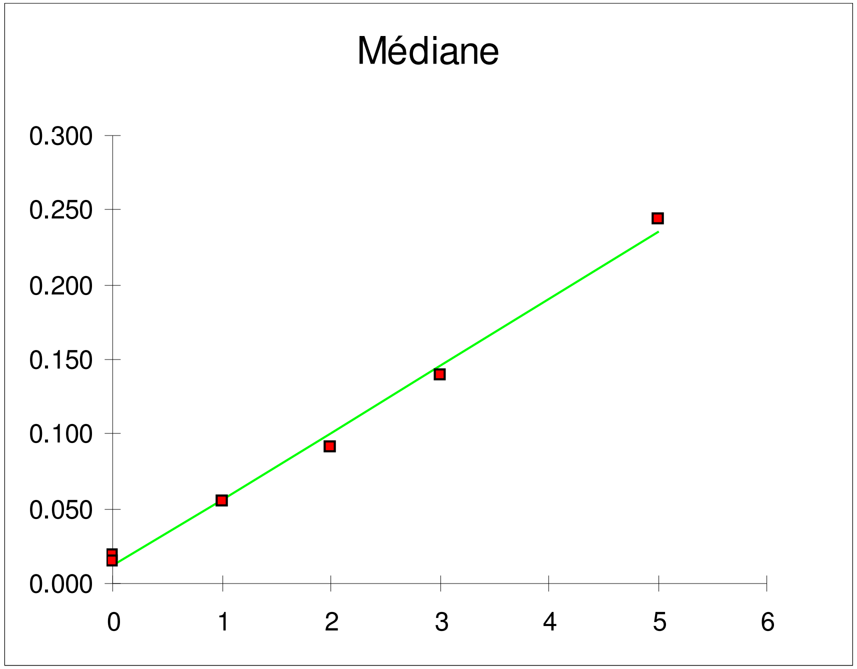
Definitions

- Le blanc: échantillon ne contenant pas d'analyte ou échantillon censé ne pas comporter d'analyte.
- Statistique:
  - Dispersion des blancs
  - Évolution des blancs

Importance des blancs

- La gestion des blancs est d'autant plus importante que les échantillons sont proches de ceux-ci.
- Que veut dire 'PROCHE'
  - La variabilité du blanc est supérieure ou égale à la partie de l'incertitude absolue de la mesure due à l'incertitude sur la pente de l'étalonnage.

Étalonnage



$$Y = a.X + b$$
$$a = Ymoy - b.Xmoy$$

$$b = \frac{\sum XiYi - n.Xmoy.Ymoy}{\sum Xi^2 - n.Xmoy^2}$$

$$\mathbf{X = (Y - b) / a}$$

Les incertitudes

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(Yi - a.Xi - b)^2}{n - 2}} = \sqrt{\frac{1 - r^2}{n - 2}.\sum(Yi - Ymoy)^2}$$

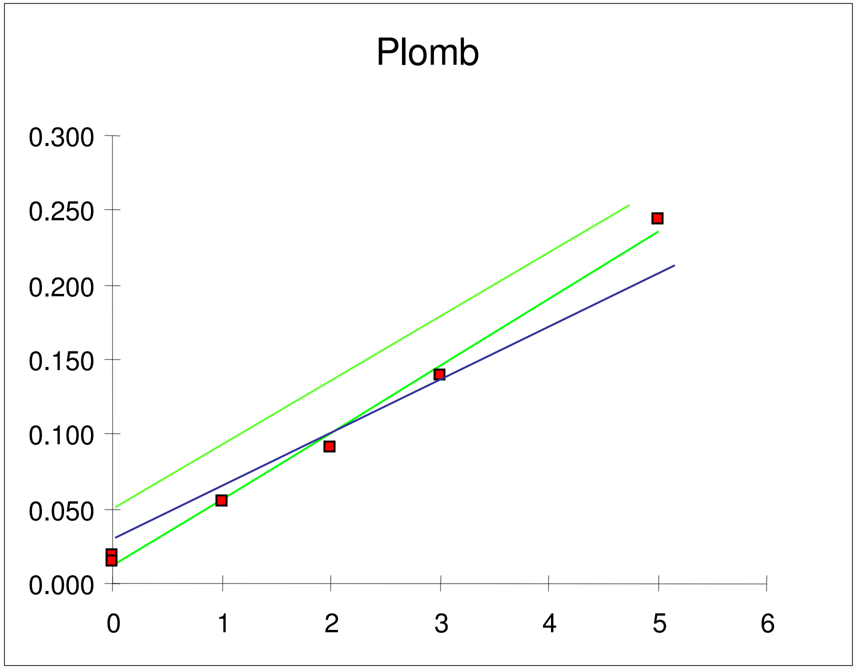
$$\sigma_a{}^2 = \left(\frac{1}{n} + \frac{Xmoy^2}{\sum(Xi - Xmoy)^2}\right).\sigma^2 \quad \text{et} \quad \sigma_b{}^2 = \frac{\sigma^2}{\sum(Xi - Xmoy)^2}$$

X = (Y – b) / a

ΔX = 1/a (ΔY + Δb) + X Δa/a

La limite de détection

- Incertitude relative ≥ 100% ou incertitude absolue ≥ Valeur



Grosse variation sur Y-b

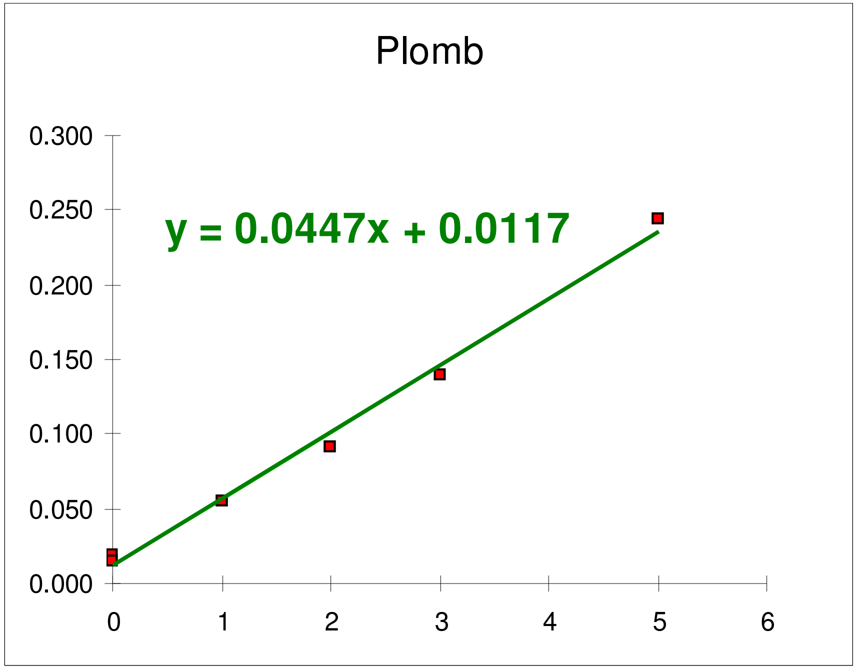
Quand on est proche de DL

- Dissocier la mesure de la pente et de l'ordonnée à l'origine.
- Mesurer la valeur de l'ordonnée à l'origine et sa variabilité.
- $Y = a X + b'$

Protocoles de calculs

- Mesurer la pente par régression linéaire
- Mesurer l'ordonnée à l'origine par mesure de blancs.

Exemple



Médiane de 5 blancs:

b' = 0.017 Abs

Écart type:

$\sigma_{b'}$ = 0.002 Abs

Incertitude (99%):

0.002 * 3 / 0.0447 = 0.13 ppb

$\Delta X = 1/a\ (\Delta Y + \Delta b')$

$\Delta X = X \Rightarrow X = 2\ \Delta b' / a$

$\{ou\ X = \Delta Y /a\}$

D.L.(99%) = 0.26 ppb

Exemple feuille de calcul Tableur

FIN