

Programme
d'accréditation
des laboratoires
d'analyse
environnementale



**PROTOCOLE POUR LA VALIDATION
D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE
EN CHIMIE**

DR-12-VMC
Édition : 2000-03-01
Révision : 2002-04-01

Pour information, vous pouvez communiquer avec

Le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec

Téléphone : (418) 643-1301

Télécopieur : (418) 528-1091

Courriel : ceaeq@menv.gouv.qc.ca

Internet : www.menv.gouv.qc.ca/ceaeq

ISBN 2-550-39060-1

Dépôt légal – Bibliothèque nationale du Québec, 2002

Dépôt légal – Bibliothèque nationale du Canada, 2002

ENVIRODOQ : ENV/2000/0049

AVANT-PROPOS

Le Québec a vu grandir au cours des deux dernières décennies un grand nombre de laboratoires commerciaux, industriels et institutionnels voués à la protection de l'environnement. Ce réseau de laboratoires est non seulement important pour l'économie de la province, mais il permet de répondre aux besoins de connaissances environnementales partout sur le territoire.

Le ministère de l'Environnement, par le *Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse environnementale* (PALAE), a facilité en quelque sorte l'émergence de cette partie de l'industrie dont la qualité est dorénavant une source de fierté.

Le Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie s'inscrit dans la série de documents de référence produits par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, responsable de la gestion du PALAE. Il précise les exigences liées à la validation des méthodes d'analyse en chimie.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	3
INTRODUCTION	7
1 LIMITE DE DÉTECTION D'UNE MÉTHODE (LDM)	7
1.1 Estimation de la limite de détection d'une méthode (LDM)	7
1.2 Établissement de la limite de détection d'une méthode (LDM)	8
1.2.1 Sur une courte période à l'aide d'échantillons	8
1.2.2 Sur une longue période à l'aide de duplicata	9
1.2.3 Méthode de calcul de la limite de détection d'une méthode (LDM)	10
1.3 Méthode de calcul du ratio de conformité (R)	10
1.3.1 Interprétation de la valeur du ratio de conformité (R)	10
2 LIMITE DE QUANTIFICATION D'UNE MÉTHODE (LQM)	11
3 LIMITE DE LINÉARITÉ (LL)	11
4 FIDÉLITÉ	11
4.1 Réplicabilité	12
4.2 Répétabilité	12
4.3 Reproductibilité	12
4.4 Méthode de calcul de la réplicabilité, la répétabilité et la reproductibilité	13
5 JUSTESSE	13
5.1 Méthode de calcul de la justesse	13
6 SENSIBILITÉ	14
6.1 Méthode de calcul de la sensibilité	14
7 POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION	15
7.1 Méthode de calcul de la récupération	16

GLOSSAIRE.....	17
BIBLIOGRAPHIE.....	19
ANNEXE I.....	21
ANNEXE II.....	23
ANNEXE III.....	25
ANNEXE IV.....	27

INTRODUCTION

Ce document définit les termes et le processus relatifs à la fiabilité et à la validation d'une méthode d'analyse.

Il existe plusieurs définitions et façons de calculer les différents paramètres liés à la validation d'une méthode. À l'intérieur du suivi de la qualité des activités de laboratoire, il devient essentiel d'uniformiser ces définitions ainsi que les méthodes de calcul utilisées.

La validation d'une méthode d'analyse entraîne la détermination de plusieurs paramètres : la limite de détection d'une méthode (LDM), la limite de quantification d'une méthode (LQM), la limite de linéarité (LL), la fidélité (réplicabilité, répétabilité, reproductibilité), la justesse, la sensibilité, et finalement, la récupération. L'annexe I illustre les formules de calcul qui sont utilisées pour la détermination des différents paramètres et l'annexe II les représente graphiquement. Quelques paramètres de la validation peuvent ne pas s'appliquer à certaines méthodes.

1 LIMITE DE DÉTECTION D'UNE MÉTHODE (LDM)

La limite de détection d'une méthode est la plus basse concentration pour un composé analysé dans une matrice réelle qui, lorsqu'il subit toutes les étapes d'une méthode complète, incluant les extractions chimiques et le prétraitement, produit un signal détectable avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un « blanc » dans les mêmes conditions.

La détermination de la LDM s'effectue selon les étapes suivantes :

- 1) l'estimation de la LDM;
- 2) l'établissement de la LDM;
- 3) l'évaluation du ratio de conformité.

1.1 ESTIMATION DE LA LIMITE DE DÉTECTION D'UNE MÉTHODE (LDM)

L'estimation de la LDM s'effectue selon l'une des façons suivantes :

- 1) la concentration indiquée dans la littérature pour une méthode équivalente;
- 2) la concentration correspondante à un rapport signal/bruit de 3:1 dans la matrice appropriée;
- 3) la concentration équivalente à 3 fois l'écart type d'un étalon à bas niveau dans un solvant approprié;
- 4) la concentration correspondante à la **limite instrumentale de détection (LID)**.

La LID est la plus basse concentration d'un composé analysé dans l'eau « pure » ou dans un solvant approprié sans la présence de matrice qu'un instrument analytique puisse détecter avec une fiabilité définie. Cette fiabilité est statistiquement différente de la réponse du bruit de fond obtenu par l'instrument.

La limite instrumentale de détection est établie par l'addition du composé analysé dans l'eau « pure » ou dans le solvant approprié (solution étalon) de façon à obtenir une concentration finale du composé analysé correspondant à environ 5 fois la LID estimée. Cette solution est introduite directement dans le système instrumental pour l'analyse. Par la suite, l'écart type est calculé sur les 10 *replica* et la LID égale 3 fois l'écart type.

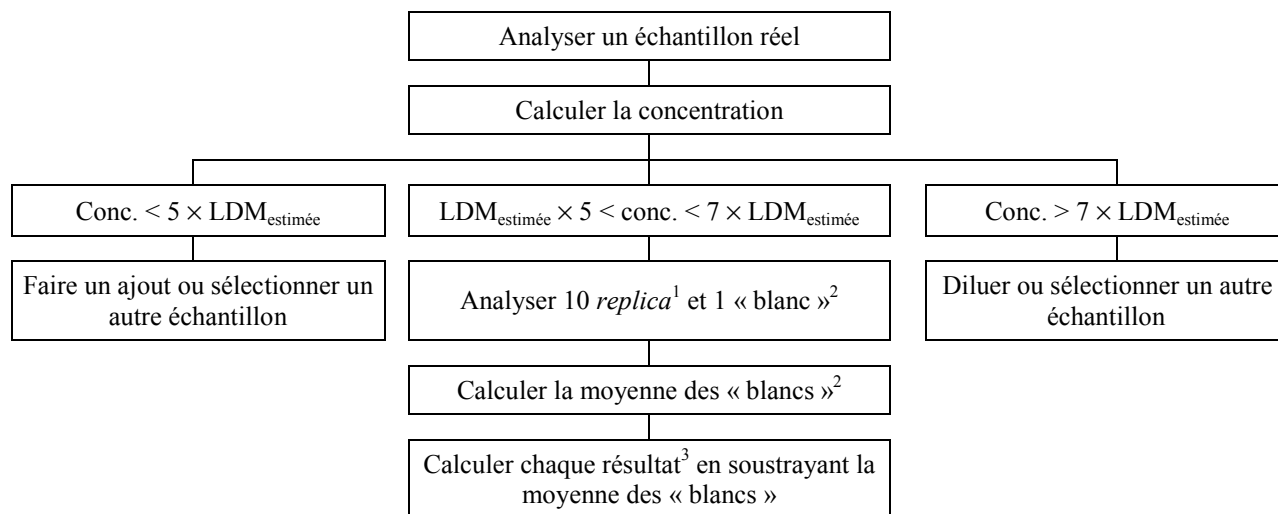
1.2 ÉTABLISSEMENT DE LA LIMITE DE DÉTECTION D'UNE MÉTHODE (LDM)

Il existe deux façons de calculer la LDM :

- 1) sur une courte période à l'aide d'échantillons;
- 2) sur une longue période à l'aide de duplicata.

1.2.1 Sur une courte période à l'aide d'échantillons

À partir de la limite de détection estimée ($LDM_{estimée}$), procéder aux étapes suivantes :



1 Pour certains paramètres en chimie organique, il faut utiliser 10 échantillons identiques puisque l'analyse requiert quelquefois tout l'échantillon (exemple : huiles et graisses).

2 Si le blanc de méthode est nécessaire pour calculer la concentration du composé d'intérêt, utiliser alors le même nombre de blancs que de *replica*.

3 Si un ou des résultats diffèrent grandement des autres valeurs, effectuer un test statistique de rejet reconnu de façon à éliminer les valeurs aberrantes. Reprendre les analyses de façon à obtenir 10 résultats valides.

À partir des résultats obtenus, calculer :

**Moyenne arithmétique
des replica**

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

**Écart type
des replica**

$$s_{(n)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

où \bar{x} : moyenne arithmétique d'une série de mesures;
 x_i : mesures individuelles;
 n : nombre de mesures;
 s : écart type d'une série de mesures.

1.2.2 Sur une longue période à l'aide de duplicata

Utiliser les résultats d'analyse des duplicata journaliers pour l'année en cours. La concentration des duplicata, dans une matrice enrichie ou une matrice naturelle selon le besoin, doit être entre 5 et 7 fois la limite de détection estimée.

À partir des différences entre duplicata, (40 paires au minimum doivent être utilisées) calculer la variance (s^2) et l'écart type s :

Variance

$$s^2 = \frac{\sum d^2}{2K}$$

Écart type

$$s = \sqrt{s^2}$$

où d : différence entre les paires de duplicata;
 K : nombre de paires de duplicata;
 s : écart type des duplicata.

1.2.3 Méthode de calcul de la limite de détection d'une méthode (LDM)

$$LDM = 3 \times s$$

où LDM : limite de détection de la méthode;
s : écart type des *replica*.

Note : Lors de l'analyse d'échantillons, la LDM reportée doit tenir compte du facteur de dilution et de tous les chiffres significatifs appropriés.

1.3 MÉTHODE DE CALCUL DU RATIO DE CONFORMITÉ (R)

Le calcul du ratio de conformité nous permet de déterminer la validité d'une démarche pour l'établissement d'une limite de détection. En général, si le résultat du calcul pour un ratio R qui sert à l'établissement d'une limite de détection n'est pas situé dans un intervalle compris entre 4 et 10, il faut recommencer la procédure d'établissement de la limite de détection avec un échantillon qui a une concentration plus haute ou plus basse, selon les besoins.

$$R = \frac{\bar{x}}{LDM_{\text{calculée}}} = \frac{\bar{x}}{3s}$$

où R : ratio de conformité;
 \bar{x} : moyenne arithmétique des *n replica*;
s : écart type des *n replica*;
LDM : limite de détection de la méthode.

1.3.1 Interprétation de la valeur du ratio de conformité (R)

Si $4 < R < 10$,

la concentration utilisée est adéquate.

Si $R < 4$,

ce ratio indique que la limite réelle de détection de la méthode est plus élevée que la limite de détection estimée lors des essais. Reprendre les essais en révisant la limite de détection estimée et la concentration de l'échantillon utilisé.

Si $R > 10$,

Ce ratio indique que la limite réelle de détection de la méthode est plus basse que la limite de détection estimée lors des essais. Reprendre les essais en révisant la limite de détection estimée et la concentration de l'échantillon utilisé.

L'annexe III donne un exemple de calcul de la limite de détection d'une méthode.

Note : Bien que la concentration de l'échantillon doive se situer entre 5 et 7 fois la LDM estimée, le ratio de conformité de la moyenne des 10 replica sur la LDM calculée peut être acceptable entre 4 et 10.

2 LIMITE DE QUANTIFICATION D'UNE MÉTHODE (LQM)

La limite de quantification d'une méthode est la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie.

C'est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LDM.

$$LQM = 10 \times s$$

où LQM : limite de quantification d'une méthode;
s : écart type.

Note : Lors de l'analyse d'échantillons, les résultats d'analyse inférieurs à la limite de quantification doivent être interprétés en considérant que l'incertitude associée à la mesure est plus grande.

3 LIMITE DE LINÉARITÉ (LL)

La limite de linéarité est le plus haut niveau fiable de mesure qu'on puisse utiliser en tenant compte de tous les facteurs à considérer dans une méthode.

L'étendue de concentration des étalons qui se situe entre la LQM et la LL est la zone quantifiable utilisée dans une méthode d'analyse. Le coefficient de corrélation doit être supérieur à 0,995 pour respecter le critère de la limite de linéarité.

4 FIDÉLITÉ

La fidélité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises ($n = 10$ replica) dans des conditions déterminées. Selon les conditions d'exécution de l'essai, cette caractéristique s'exprime sous forme de réplicabilité, de répétabilité ou de reproductibilité pour une méthode.

4.1 RÉPLICABILITÉ

La réplicabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels successifs obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire et dans les conditions suivantes : même analyste, même appareil, même jour. La valeur sera déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{t_{(0,975; n-1)} \times s_1}{\sqrt{n}}$$

où s_1 : écart type d'une série de mesures se référant à la réplicabilité.

4.2 RÉPÉTABILITÉ

La répétabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire et dont au moins l'un des éléments suivants est différent : l'analyste, l'appareil, le jour. La valeur sera déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{t_{(0,975; n-1)} \times s_2}{\sqrt{n}}$$

où s_2 : écart type d'une série de mesures se référant à la répétabilité.

4.3 REPRODUCTIBILITÉ

La reproductibilité¹ à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans des laboratoires différents et dans les conditions suivantes : analyste différent, appareil différent, jour différent ou même jour. La valeur sera déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{t_{(0,975; n-1)} \times s_3}{\sqrt{n}}$$

où s_3 : écart type d'une série de mesures se référant à la reproductibilité.

¹ Cette caractéristique est évaluée dans le contexte des évaluations de performance.

4.4 MÉTHODE DE CALCUL DE LA RÉPLICABILITÉ, LA RÉPÉTABILITÉ ET LA REPRODUCTIBILITÉ

Les trois termes précédents se rapportant à la fidélité s'expriment à l'aide d'un intervalle de confiance à une concentration donnée, en fonction de l'écart type ($s_{(n)}$), à un niveau de confiance spécifié et pour un nombre donné de déterminations ($n = 10$ replica). Le niveau de confiance habituellement retenu est de 95 %.

L'intervalle de confiance bilatéral de la moyenne arithmétique d'une série de mesures à un niveau de confiance de 95 % est défini par la double inégalité suivante :

$$\bar{x} \pm \frac{t_{(0,975; n-1)} \times s}{\sqrt{n}}$$

Lorsque $n \geq 30$, $t_{(0,975; n-1)} = 2$. Pour $n < 30$, il faut se référer à une table statistique de la distribution de Student pour connaître la valeur de $t_{(0,975; n-1)}$ correspondant à la probabilité au dépassement bilatéral (voir Annexe IV).

En pratique, la répliquabilité, la répétabilité et la reproductibilité s'effectuent de la façon suivante :

Dans la zone quantifiable de la méthode, choisir une concentration d'un échantillon et faire 10 replica. Chaque échantillon doit subir toutes les étapes de la méthode d'analyse en respectant les conditions spécifiées à l'égard de la répliquabilité, la répétabilité et la reproductibilité (analyste, appareil, jour et laboratoire). Faire l'ensemble des calculs liés à la méthode et reporter les résultats en utilisant les unités appropriées et le nombre de chiffres significatifs nécessaire. Inclure dans les calculs un test de rejet reconnu si certaines données semblent aberrantes.

5 JUSTESSE

La justesse à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant dix fois le procédé expérimental ($n = 10$ replica). La justesse se mesure, à un niveau donné de concentration, dans la zone quantifiable pratique de la méthode. Elle s'exprime par l'erreur relative.

5.1 MÉTHODE DE CALCUL DE LA JUSTESSE

Dans la zone quantifiable de la méthode, appliquer 10 fois le procédé expérimental ($n = 10$ replica) sur un échantillon dont la valeur suggérée est fournie par un organisme reconnu (matériau de référence).

$$\text{Justesse (\%)} = 100 - | \text{Erreur relative (\%)} |$$

$$\text{Erreur relative (\%)} = \frac{V_o - V_s}{V_s} \times 100$$

où V_o : moyenne des valeurs observées;
 V_s : valeur suggérée.

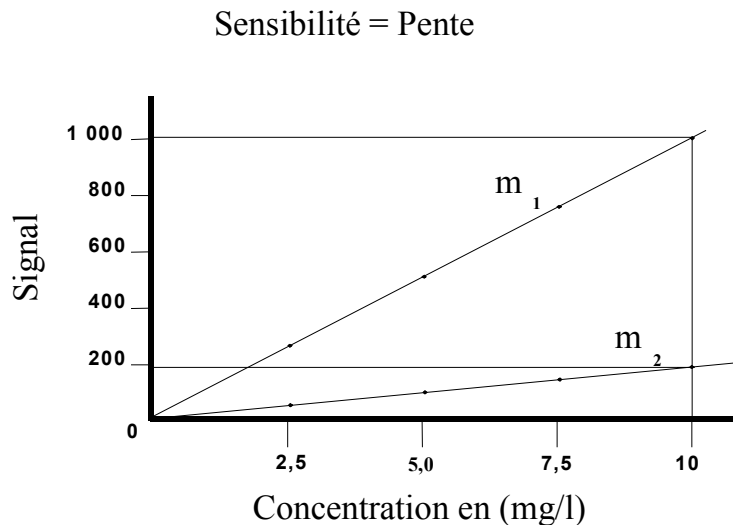
6 SENSIBILITÉ

La sensibilité à une concentration donnée correspond au rapport de la variable de la grandeur mesurée à la valeur correspondante de la concentration de l'élément à doser.

6.1 MÉTHODE DE CALCUL DE LA SENSIBILITÉ

Lorsque l'on réfère à des paramètres qui ont une courbe d'étalonnage linéaire, on peut exprimer la sensibilité comme étant la pente moyenne d'un minimum de deux courbes; autrement, on l'exprime par le rapport entre le signal obtenu et la concentration d'un étalon à l'intérieur de la plage pratique de la courbe, voir le graphique suivant :

$$\text{Pente} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$



EXEMPLES DE CALCUL POUR LA SENSIBILITÉ

Exemple 1

Pour une concentration de 10 mg/l, le signal est de 1000 unités (y_1 et $x_1 = 0$) :

$$m_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{(1000 - 0) \text{ unité de signal}}{(10 - 0) \text{ mg/l}} = 100 \text{ unités de signal/mg}\cdot\text{l}^{-1}$$

Exemple 2

Pour une concentration de 10 mg/l, le signal est de 200 unités (y_1 et $x_1 = 0$) :

$$m_2 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{(200 - 0) \text{ unité de signal}}{(10 - 0) \text{ mg/l}} = 20 \text{ unités de signal/mg}\cdot\text{l}^{-1}$$

La pente m_1 représente une meilleure sensibilité; une augmentation de concentration se traduit par un gain du signal.

Note : *La sensibilité nous informe sur l'état d'un système analytique et nous permet de voir le changement des conditions du système dans le temps.*

7 POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le pourcentage de récupération permet d'identifier, pour un échantillon donné ou un type de matrice donné et à un niveau de concentration donné, la présence d'interférence potentielle lors du processus d'analyse.

Le taux de récupération correspond à la différence (en pourcentage) entre la concentration mesurée d'un échantillon fortifié et la concentration mesurée du même échantillon non fortifié, divisée par la concentration de la substance ajoutée. Ce rapport tient compte de la transformation chimique qui s'est produite, s'il y a lieu. Un minimum de cinq essais est demandé pour l'évaluation d'une méthode d'analyse.

7.1 MÉTHODE DE CALCUL DE LA RÉCUPÉRATION

Dans la zone quantifiable de la méthode, analyser cinq échantillons réels. Ajouter une concentration d'au moins 50 % et d'au plus 100 % de la concentration réelle de la substance à doser.

$$\text{Récupération (\%)} = \frac{C_f - C}{C_a} \times 100$$

où C_f : concentration mesurée d'un échantillon fortifié;
 C : concentration mesurée d'un échantillon non fortifié;
 C_a : concentration de la substance ajoutée.

Note : *En l'absence de contaminants dans les échantillons réels, le pourcentage de récupération peut être calculé en ajoutant à ces derniers une concentration de la substance à doser se situant entre 3 et 10 fois la LDM.*

GLOSSAIRE

Blanc de méthode analytique : Une partie aliquote d'eau « pure » ou de solvant d'un volume équivalent aux échantillons analysés soumise aux mêmes procédures analytiques du prétraitement au dosage. Pour les échantillons solides, seuls les réactifs sont considérés comme un blanc de méthode.

Duplicata : Deux parties aliquotes distinctes obtenues à partir d'un même échantillon et soumises à toutes les étapes de la procédure analytique, allant du prétraitement jusqu'au dosage.

Échantillon fortifié : Échantillon déjà analysé auquel on a ajouté une quantité connue d'une ou de plusieurs substances chimiques d'intérêt. La quantité ajoutée doit se situer entre 50 et 100 % de la quantité réelle mesurée.

Étalon analogue (« surrogate ») : Solution d'un composé se comportant de façon similaire aux composés analysés et ajoutés à l'échantillon avant le processus analytique qui permet d'évaluer le taux de récupération.

Étalon d'injection : Étalon ajouté à l'extrait purifié immédiatement avant la procédure de dosage.

Matériau de référence (MR) : Matériau dont une ou plusieurs propriétés sont suffisamment bien définies pour permettre de l'utiliser pour évaluer une méthode de mesure. Les MR sont préparés en utilisant une solution mère différente (autre lot) de celle utilisée pour la préparation des solutions d'étalonnage ou proviennent d'échantillons réels analysés plusieurs fois. Les MR doivent être traçables et validés périodiquement par rapport à des matériaux de référence certifiés (MRC) de même nature ou à un matériau provenant d'une évaluation de performance par un organisme reconnu.

Matériau de référence certifié (MRC) : Matériau dont les valeurs des propriétés sont certifiées par une procédure techniquement valide, lequel matériau est délivré par un organisme de certification et accompagné d'un certificat.

Replica : Plusieurs parties aliquotes distinctes obtenues à partir d'un même échantillon et soumises aux mêmes procédures analytiques du prétraitement au dosage.

BIBLIOGRAPHIE

AGEMIAN H. et J.G. ZAKREVSKY. *National Water Quality Branch, Limit of Detection*, décembre 1986, pp.1-6.

APHA-AWWA-WEF. *Standard Method for Examination of Water and Wastewater*, 19^e édition, Washington D.C., 1995.

BUREAU DE NORMALISATION DU QUÉBEC. *Méthodes d'analyse de l'air et de l'eau*, vocabulaire, Québec, Bureau de normalisation du Québec, 1987, 7 p. (Projet 3600-009).

TAYLOR, John Keenan. *Quality Assurance of Chemical Measurements*, U.S.A., Lewis Publishers, 1987, 328 p.

TAYLOR, John Keenan. *Statistical Techniques for Data Analysis*, U.S.A., Lewis Publishers, 1990, 220 p.

ANNEXE I
FORMULES

Dans les tableaux, les données seront exprimées selon la forme suivante :

LDM $3 \times s$	LQM $10 \times s$	Moyenne arithmétique $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$
Variance $s^2 = \frac{\sum d^2}{2K}$	Écart type $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$	Écart type à partir de la variance $s = \sqrt{s^2}$
Sensibilité $Pente_{(i)} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$	Récupération $Récupération \% = \frac{C_f - C}{C_a} \times 100$	Répliquabilité $\frac{t_{(0,975; n-1)} \times S_1}{\sqrt{n}}$
Répétabilité $\frac{t_{(0,975; n-1)} \times S_2}{\sqrt{n}}$	Reproductibilité $\frac{t_{(0,975; n-1)} \times S_3}{\sqrt{n}}$	Ratio de conformité $R = \frac{\bar{x}}{LDM \text{ calculée}} = \frac{\bar{x}}{3 \times s}$
Justesse $Justesse (\%) = 100 - Erreur relative (\%) $ $Erreur relative (\%) = \frac{V_o - V_s}{V_s} \times 100$		

où

- s : écart type;
- n : nombre de données sur lesquelles s'appuient les calculs;
- Pente : moyenne des pentes d'un certain nombre (i) de courbes d'étalonnage;
- \bar{x} : moyenne arithmétique de n mesures;
- s₁ : écart type d'une série de mesures se référant à la répliquabilité;
- s₂ : écart type d'une série de mesures se référant à la répétabilité;
- s₃ : écart type d'une série de mesures se référant à la reproductibilité;
- V_o:moyenne des valeurs observées;
- V_s : valeur suggérée;
- C_f : concentration de l'échantillon fortifié;

C : concentration de l'échantillon non fortifié;

C_a : concentration de la substance ajoutée;

s^2 : variance;

d : différence entre les paires de duplicata;

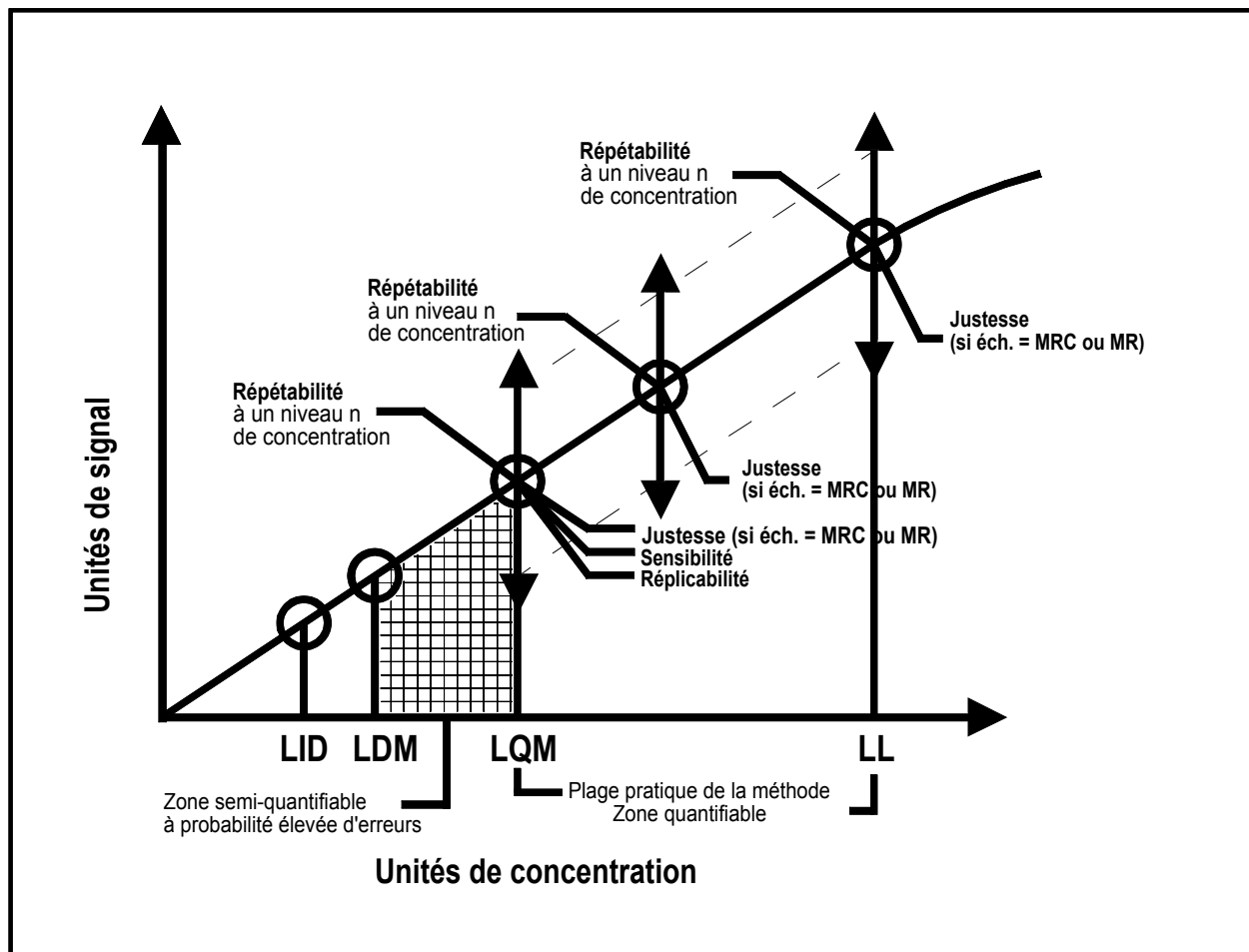
K : nombre de paires de duplicata;

$t_{(0,975; n-1)}$: valeur t de Student pour un intervalle bilatéral à un niveau de confiance de 95 % pour n échantillons.

Note : *Il est possible de déterminer plusieurs données pour la validation d'une méthode à l'aide d'une même solution ou d'un même échantillon, par exemple en choisissant un échantillon certifié qui a une concentration représentant environ 5 à 7 fois la limite de détection estimée de la méthode. En procédant à l'analyse de 10 replica de cet échantillon, on obtient une série de résultats qui peuvent servir pour la détermination de la limite de détection de la méthode, la limite de quantification de la méthode, la réplicabilité, la justesse et la sensibilité.*

ANNEXE II

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DE LA VALIDATION D'UNE MÉTHODE



LID : limite instrumentale de détection;
 LDM : limite de détection de la méthode;
 LQM : limite de quantification de la méthode;
 LL : limite de linéarité.

ANNEXE III

CALCUL DE LA LIMITE DE DÉTECTION D'UNE MÉTHODE

Analyste :	Jean Nanalyse	Technique d'analyse :	COLORIMÉTRIE
Date :	2000-02-01	Méthode utilisée :	MA303-NO ₃ 1.0
Paramètre :	NO ₃ -NO ₂		

Concentration de la solution utilisée : 0,100 mg/l

Essai	Valeur
	NO ₃ -NO ₂ (mg/l)
1	0,114
2	0,101
3	0,104
4	0,096
5	0,101
6	0,098
7	0,097
8	0,102
9	0,091
10	0,107

Moyenne (\bar{x})	Écart type (s)
0,101	0,0064

**VALIDITÉ DE LA LDM
LIMITES ACCEPTABLES**

LDM : Limite de détection de la méthode
LQM : Limite de quantification de la méthode
 $R = \bar{x} / LDM_{cal.}$: Ratio (moyenne/LDM calculée)
 Ce rapport doit être de l'ordre de 4 à 10 pour accepter la LDM

CALCUL		
$3 \times s = LDM_{cal.}$	$10 \times s = LQM$	$\bar{x} / LDM_{cal.} = R$
$3 \times 0,0064 = 0,02$	$10 \times 0,0064 = 0,06$	$0,101 / 0,02 = 5$

ANNEXE IV

Valeur du t de Student pour un intervalle bilatéral à un seuil de confiance à 95 %

Degré de liberté ($n-1$)	$t_{(0,975)}$
1	12,706
2	4,303
3	3,182
4	2,776
5	2,571
6	2,447
7	2,365
8	2,306
9	2,262
10	2,228
11	2,201
12	2,179
13	2,160
14	2,145
15	2,131
16	2,120
17	2,110
18	2,101
19	2,093
20	2,086
25	2,060
30	2,042
40	2,021
60	2,000

Tiré de *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Taylor, J., 1987, page 267.