

COMMISSION DU CODEX ALIMENTARIUS



Organisation des Nations Unies
pour l'alimentation
et l'agriculture



Organisation
mondiale de la Santé

F

Viale delle Terme di Caracalla, 00153 Rome, Italie - Tél: (+39) 06 57051 - Courrier électronique: codex@fao.org - www.codexalimentarius.org
Point 8 de l'ordre du jour CX/PR 17/49/11

PROGRAMME MIXTE FAO / OMS SUR LES NORMES ALIMENTAIRES

COMITÉ DU CODEX SUR LES RÉSIDUS DE PESTICIDES

Quarante-neuvième Session

Beijing, République populaire de Chine, 24-29 avril 2017

Projet de Directives sur les critères de performance pour les méthodes d'analyse visant à déterminer les résidus de pesticides dans les aliments

Observations à l'étape 6 (Réponses à la [CL 2016/27-PR](#))

Observations de l'Albanie, l'Australie, le Canada, la Chine, la Colombie, Costa Rica, Cuba, l'Égypte, l'Union européenne, Haïti, IAEA, l'Inde, le Mexique, la Nouvelle-Zélande, la Thaïlande, l'Uruguay et les États-Unis d'Amérique.

Généralités

1. Le présent document recueille les observations reçues par l'entremise du Système de mise en ligne des observations (OCS) du Codex en réponse au document CL 2016/27-PR **publié en juillet 2016** ([Annexe I](#)). Dans le cadre du Système de mise en ligne des observations, les observations sont compilées dans l'ordre suivant : les observations générales sont énumérées en premier, suivies des observations sur des paragraphes spécifiques.

Guide pour l'interprétation du rapport de rapprochement

2. Les observations soumises par le biais du Système de mise en ligne des observations ont été compilées dans le rapport de rapprochement, joint en [Annexe I](#).

3. Dans le Système de mise en ligne des observations, chaque paragraphe du **projet de norme** reçoit un numéro (c'est-à-dire le titre, la section, les sous-sections, les textes, les notes de bas de page et, dans le cas des tableaux, chaque grille).

4. Pour faciliter la consultation, le projet de norme a été reproduit avec des numéros de paragraphe automatiques attribués par le Système de mise en ligne des observations et est joint en [Annexe II](#).

5. Les colonnes de l'[Annexe I](#) sont libellées comme suit :

- "**Para**" se réfère au numéro de paragraphe attribué au projet de norme par le Système de mise en ligne des observations (le numéro de paragraphe figure à l'annexe II).
- "**Texte**" renvoie au texte du paragraphe sur lequel un changement ou une observation proposée a été fait. Ce texte peut être soit le texte original (si seulement une observation a été faite), soit le texte proposé (si une modification textuelle a également été suggérée).
- "**T**" renvoie à la classification des observations. "**C**" est employé quand les utilisateurs fournissent seulement une observation, tandis que "**P**" est employé quand ils proposent également un changement. Dans le premier cas, le texte original avec une explication a été inséré dans le système; Dans le deuxième cas, le texte révisé avec ou sans explication a été inséré.
- "**Observation**" comprend la catégorie de l'observation, l'auteur et le texte intégral de l'observation.

6. Il est recommandé que le rapport de rapprochement (annexe I) soit lu côte à côte ou conjointement avec l'annexe II.

Annexe I

Tableau des observations compilées pour les directives sur les critères de performance spécifiques pour les méthodes d'analyse visant à déterminer les résidus de pesticides

| Par a | Texte | T | Observation |
|----------|------------------------|---|---|
| G | (Observation générale) | C | <p>Observation du Mexique <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i></p> <p>Mexique POINT 3.1.1 Acétochlore (280) Les essais disponibles ont porté sur trois applications par rapport aux BPA critiques qui ont porté sur deux applications en post-levée, chacune de 1,7 kg ai/ha, la dernière étant avant la pleine floraison (étape de croissance R2). Le JMPR 2015 a considéré que des essais de trois applications pourraient être envisagés pour utiliser l'approche de proportionnalité si l'application en pré-levée n'a pas contribué au résidu final. Cependant, les applications de pré-semis et en pré-levée engendrent des résidus dans les graines de soja à la récolte tel que noté ci-dessus. Dans une étude sur les résidus dans les graines de soja dans une culture de rotation, la culture suivante a été plantée entre 253 et 425 jours après l'application sur la culture primaire de maïs de 2,2 kg ai/ha, les résidus dans la graine se situaient entre < 0,02 et 0,1 mg/kg, suggérant que l'application de pré-semis pourrait contribuer de < 0,02 à 0,05 mg/kg au résidu final.</p> <p>OBSERVATION Le coefficient de variation de 0,02 à 0,10 mg / kg de résidus de pesticides dans la graine est proche de 100%. Ce qui montre une différence significative.</p> <p>SUGGESTION Pour un contrôle d'étude plus grand, il est suggéré d'utiliser un CV plus petit.</p> <p>POINT 3.1.3 Flonicamide (282) Légumes-fruits, cucurbitacées. Le label américain permet des applications par traitement foliaire ou du sol/de la croissance pour les concombres de serre. Sur la base des essais de résidus contrôlés sur les concombres de serre examinés à la réunion de 2015, l'application foliaire a été déterminée comme étant la méthode qui engendrait les résidus les plus élevés (0,54 mg/kg). Comme il n'y avait que quatre essais correspondant aux BPA américaines, la réunion a considéré que ces essais étaient insuffisants pour recommander un niveau maximal de résidus pour les concombres de serre. La réunion confirme sa recommandation antérieure pour un niveau maximal de résidus de 0,2 mg/kg et une MREC de 0,04 mg/kg pour les légumes-fruits, cucurbitacées.</p> |

| | | |
|--|--|---|
| | | <p>OBSERVATION La LMR est considérée élevée (0,2 mg / kg).</p> <p>SUGGESTION Les cucurbitacées sont largement consommées internationalement et dans un grand nombre de cas, il n'y a pas qu'un seul de ces aliments qui entre dans le régime alimentaire d'une personne dans la même journée, ce qui affecterait la dose journalière admissible (DJA).</p> <p>POINT 3.2.2 Picoxystrobine (258) La picoxystrobine a été évaluée en tant que nouveau composé par le JMPR 2012, pour la toxicologie et les résidus. Le JMPR 2012 a établi la DJA de 0-0,09 mg/kg pc pour la picoxystrobine et une DRfA de 0,09 mg/kg pc. Le JMPR 2012 a proposé une définition du résidu pour l'application de la picoxystrobine et a estimé un certain nombre de niveaux maximaux de résidus. Cependant, le JMPR 2012 n'est pas parvenu à conclure sur la pertinence toxicologique des deux métabolites IN-H8612 et 2-(2-formylphényle)-2-oxoacétique acide identifiés provisoirement dans des études du métabolisme végétal, dans lesquelles les AJEI étaient supérieures au seuil de préoccupation toxicologique de 0,15 µg/personne/jour pour les composés faisant l'objet d'alertes génotoxiques. Par conséquent, de ce fait, il n'a pas été possible de proposer une définition du résidu pour une évaluation des risques alimentaires ou calculer les apports alimentaires, et des niveaux maximaux de résidus n'ont pas été recommandé. Le JMPR 2013 a obtenu des données toxicologiques supplémentaires (une étude du micronoyau sur la souris) pour INH8612 qui n'ont montré aucune preuve de génotoxicité. Les estimations prudentes relatives à une exposition chronique et aiguë à IN-H8612 étaient toutes les deux inférieures aux valeurs correspondantes pour les composés de classe III de Cramer sans preuve de génotoxicité. Le JMPR 2013 a conclu qu'il n'y avait aucun risque associé à l'exposition alimentaire à IN-H8612. Par contre, aucune donnée toxicologique n'a été soumise pour 2-(2formylphényle)-2-oxoacétique acide, car le composé n'a pas pu être synthétisé en quantité suffisantes. Bien que des arguments aient indiqué que les niveaux dans les graines de soja seraient probablement faibles, le JMPR 2013 a conclu que des données sur la génotoxicité ou des informations supplémentaires sur les résidus seraient nécessaires pour permettre une évaluation plus approfondie de 2-(2 formylphényle)-2-oxoacétique acide.</p> <p>OBSERVATION Études insuffisantes pour recommander son emploi dans l'agriculture.</p> |
|--|--|---|

| | | |
|--|--|--|
| | | <p>SUGGESTION En l'absence de preuves suffisantes de la génotoxicité de la picoxystrobine et ses métabolites, il a été suggéré qu'il conviendrait d'envisager de bannir son emploi jusqu'à ce que des tests pertinents établissant la sécurité du genre humain soient effectués.</p> |
| | | <p>C Observation des États-Unis <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i></p> <p>USA États-Unis À la section sur les définitions, ajouter:</p> <p>Définition du résidu: Les analytes qui sont identifiés et/ou quantifiés pour déterminer les résidus de pesticides. La définition du résidu peut inclure le parent, les isomères, les métabolites, les dégradants et/ou les produits de réaction.</p> <p>12. Après validation, la documentation sur la méthode devrait fournir, outre les spécifications de performance (objectifs de qualité des données), les informations suivantes:</p> <p>a. l'identité des analytes, y compris toutes les composants de la définition du résidu</p> <p>Dans la section sur les définitions: Identification: Procédure de détermination sans ambiguïté de l'identité chimique de tous les composants de la définition du résidu.</p> <p>Dans la section sur les définitions: Récupération: Quantité mesurée en pourcentage de la quantité d'analyte(s) (selon la définition du résidu) ajoutée à l'origine à un échantillon de la matrice appropriée, qui contient soit un niveau détectable d'analyte ou un niveau détectable connu. Les expériences de récupération fournissent des informations à la fois sur la précision et la justesse, d'où l'exactitude de la méthode.</p> |
| | | <p>C Observation de l'Albanie <i>Catégorie : ÉDITORIALE</i></p> <p>Albanie sans</p> |
| | | <p>C Observation de l'Égypte <i>Catégorie : ÉDITORIALE</i></p> <p>Égypte Nous souhaitons vous informer que l'Égypte approuve le projet</p> |
| | | <p>C</p> <p>Observation du Costa Rica <i>Catégorie : ÉDITORIALE</i></p> <p>Costa Rica Costa Rica remercie le GTE pour le travail effectué; à cet égard, nous aimerions indiquer que nous</p> |

| | | |
|-----------|-------------------------|---|
| | | avons revu le document et puisque que toutes les observations qui ont été envoyées ont été prises en compte, nous n'avons cette fois-ci pas d'observations. |
| | | <p>C Observation de Cuba <i>Categorie: ÉDITORIALE</i> Cuba souscrit au document, avec aucun autre critère à ajouter</p> |
| | | <p>C Observation de la Nouvelle-Zélande <i>Catégorie : ÉDITORIALE</i> Nouvelle-Zélande En examinant le document, la Nouvelle-Zélande observe que la variation de la terminologie non définie est difficile à suivre. Il est important que dans ce type de document, il n'y ait aucune ambiguïté, notamment suite à sa traduction dans d'autres langues, et la nature technique de son contenu. Un exemple est l'utilisation de critères de performance, paramètres de performance, critères d'acceptabilité de la performance, caractéristiques de la performance, exigences de performance, performance d'une méthode, performance en cours, limites de la performance établies, validation/vérification de la performance de la méthode etc. Dans un certain nombre de cas, ces termes signifient la même chose mais avec sont formulés différemment. Par conséquent, la Nouvelle-Zélande suggère que le document soit révisé pour supprimer cette ambiguïté.</p> |
| G | (Observation générale) | <p>C Observation de la Colombie <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> Colombie Laisser la limite de détection ainsi que la limite de quantification sous la lettre H dans le tableau.</p> <p>C Observation de l'Uruguay <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> Uruguay L'Uruguay requiert que l'on envisage d'incorporer dans le document un tableau des matrices représentatives dans les groupes d'aliments basés sur des examens analytiques afin d'autoriser les laboratoires de sélectionner les matrices de validation conformément à leur composition chimique. Ceci guiderait la tâche ardue de la validation en laboratoire. En tant que document de support CAC/GL 40-1993, Directives sur les bonnes pratiques de laboratoire pour l'analyse des résidus de pesticides, à la page 30 se réfère à un tableau avec des caractéristiques similaires appelé "produits/échantillons représentatifs pour validation des procédures analytiques pour les résidus de pesticides". Ce document de l'année 1993 a déjà pris en compte cet outil donc on considère que c'est un retour en arrière de ne pas l'inclure dans la nouvelle directive.</p> |
| 18 | A. Applicabilité | <p>P Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> A. Applicabilité Documentation sur la méthode</p> |

| | | |
|-----------|---|--|
| | | Union européenne |
| | | C Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> |
| | | Union européenne Le titre « Applicabilité » ne reflète pas le contenu du paragraphe |
| 55 | 1. L'objectif de ce document d'orientation est de définir et de décrire les critères de performance que devraient observer les méthodes d'analyse de résidus de pesticides dans les aliments. Ce document traite des caractéristiques/paramètres dont devraient disposer les méthodes analytiques afin de fournir un niveau de confiance scientifique acceptable dans la méthode analytique qui convient à l'emploi visé et pour évaluer de façon fiable les résidus de pesticide, soit pour des programmes nationaux de surveillance soit pour le commerce international. | C Observation de la Thaïlande <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> Thaïlande Nous souhaitons proposer une clause supplémentaire en note de bas de page au paragraphe 1 comme suit; « 1. L'objectif de ce document d'orientation est de définir et de décrire les critères de performance que devraient observer les méthodes d'analyse de résidus de pesticides dans les aliments *. » * Le terme « aliments » dans ces directives inclue l'alimentation humaine et animale. Justification: Il y a des CXL pour les résidus de pesticides dans les aliments de l'alimentation humaine ainsi que dans les aliments de l'alimentation animale. Nous sommes de l'avis que le champ d'application de ce projet de directives devrait couvrir les critères de performance pour les méthodes d'analyse visant à déterminer les résidus de pesticides dans les aliments de l'alimentation humaine ainsi qu'animale. |
| 56 | 2. Le présent document est applicable à la fois aux méthodes mono-résidu, et aux méthodes multi-résidus (MRM) pour l'analyse des composés cibles dans tous les produits alimentaires, y compris les résidus de pesticides parents et/ou leur métabolites et produits de dégradation dans les produits alimentaires, selon la définition d'un résidu. | P Modification proposée par la Colombie <i>Catégorie : TRADUCTION</i> 2. Le présent document est applicable à la fois aux méthodes mono-résidu, et aux méthodes multi-résidus (MRM) pour l'analyse des composés cibles dans tous les produits alimentaires, y compris les résidus de pesticides parents (composé mère (pesticides parents)) et/ou leur métabolites et produits de dégradation dans les produits alimentaires, selon la définition d'un résidu. Colombie |
| 61 | 5. Dans les demandes réglementaires, la limite maximale de résidu (LMR) est exprimée en termes de « définition du résidu », ce qui peut inclure un composé parent, un métabolite majeur, une somme de parents et/ou métabolites, ou une réaction de produit formée à partir des résidus pendant l'analyse. Les méthodes analytiques des résidus doivent être capables de mesurer tous les éléments de la définition du résidu. | P Modification proposée par l'Inde <i>Catégorie : ÉDITORIALE</i> 5. I Dans les demandes réglementaires, la limite maximale de résidu (LMR) est exprimée en termes de « définition du résidu », ce qui peut inclure un composé parent, un métabolite des métabolites majeurs , une somme de parents et/ou métabolites, ou une réaction de produit formée à partir des résidus pendant l'analyse. Les méthodes analytiques des résidus doivent être capables de mesurer tous les éléments de la définition du résidu. Inde |
| 62 | 6. F <i>L'aptitude aux fins recherchées</i> est la mesure à laquelle une méthode est conforme aux besoins de l'utilisateur final et répond aux critères (objectifs de qualité des données) | C Observation de l'Australie <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> Australie Les directives IUPAC (note de bas de page 1) ont été adoptées en tant que CAC/GL 49-2003, il serait préférable d'indiquer la note de bas de page en tant |

| | | | |
|-----------|---|----------|---|
| | convenus entre le laboratoire et l'utilisateur final (ou client) des données dans les limites des contraintes techniques et budgétaires. Les critères d' <i>aptitude aux fins recherchées</i> pourraient être fondés sur certaines des caractéristiques décrites dans le présent document mais qui seront finalement exprimées en termes d'incertitude acceptable combinée ^[1] . | | que CAC/GL 49-2003 « IUPAC directives harmonisées pour la validation des méthodes d'analyse pour un seul laboratoire » |
| 70 | b. Participer à des programmes d'essais d'aptitude adaptés pour l'analyse des produits alimentaires qui soient conformes aux exigences établies dans « le protocole international harmonisé pour les essais d'aptitude des laboratoires d'analyse (chimique) » et | C | Observation de la Chine <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> Prière d'indiquer la documentation d'origine pour « le protocole international harmonisé pour les essais d'aptitude des laboratoires d'analyse (chimique) » |
| 72 | 9. T Les méthodes analytiques doivent être utilisées dans le cadre du Système de gestion de la qualité en laboratoire ^[4] approuvé, accepté et reconnu internationalement, suivant une norme telle que ISO/IEC 17025 (ou la dernière version), pour être cohérent avec les principes présentés dans le document pour l'évaluation de la qualité (QA) et le contrôle de qualité (QC) mentionnés ci-dessus. La performance en cours doit être suivie par le Système de gestion de la qualité en place dans le laboratoire. | C | Observation de la Chine <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> Chine Paragraphe 9 et Paragraphe 10: La dernière phrase de ces paragraphes renvoie au même sens et nous recommandons de les combiner |
| 73 | Prescriptions générales concernant la compétence des Laboratoires d'étalonnages et d'essais., ISO/IEC 17025 | C | Observation de la Colombie <i>Catégorie : ÉDITORIALE</i> Colombie Comporte la version actuelle. |
| 75 | 10. Le processus de validation d'une méthode a pour objectif de démontrer qu'une méthode <i>convient à l'usage</i> . Ceci signifie que pour un essai réalisé par un analyste formé à cet effet utilisant l'équipement et les matériaux spécifiés, et suivant exactement le protocole de la méthode, des résultats fiables et cohérents peuvent être obtenus dans les limites statistiques spécifiés pour l'analyse d'un échantillon. La validation doit démontrer l'identité et la concentration de l'analyte, en tenant compte des effets de matrice, fournir une caractérisation | C | Observation de l'IAEA <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> IAEA Paragraphe 10 avant-dernière ligne: « mesures » pourrait être utilisé au lieu d'« échantillons » (dans « échantillons de contrôle de la qualité appropriés... » |
| | | P | Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie : SUBSTANTIVE</i> 10-10. Le processus de validation d'une méthode a pour objectif de démontrer qu'une méthode <i>convient à l'usage</i> . Ceci signifie que pour un essai réalisé par un analyste formé à cet effet utilisant l'équipement et les matériaux spécifiés, et suivant exactement le protocole de la méthode, des résultats fiables et cohérents peuvent être obtenus dans les limites statistiques spécifiés pour l'analyse |

| | | |
|------------------|--|---|
| | <p>statistique des résultats de récupération et indiquer si les taux de faux positifs et négatifs sont acceptables. Lorsque le protocole de la méthode est suivi en utilisant les étalons d'analyse appropriés, des résultats dans les limites de performance établies devraient être obtenus sur le même échantillon de matériau ou équivalent par un analyste professionnel dans tout laboratoire ayant de l'expérience dans la détection des résidus. Pour garantir que la validation de la méthode reste appropriée dans le temps, la méthode doit continuellement être évaluée au moyen d'un contrôle de compétence de routine et d'un contrôle de qualité continu des données (par ex. comprenant le taux de récupération).</p> | <p>d'un échantillon. La validation doit démontrer l'identité et la concentration de l'analyte, en tenant compte des effets de matrice, fournir une caractérisation statistique des résultats de récupération et indiquer si les taux de faux positifs et négatifs sont acceptables. Lorsque le protocole de la méthode est suivi en utilisant les étalons d'analyse appropriés, des résultats dans les limites de performance établies devraient être obtenus sur le même échantillon de matériau ou équivalent par un analyste professionnel dans tout laboratoire ayant de l'expérience dans la détection des résidus. Pour garantir que la validation de la méthode reste appropriée dans le temps, la méthode doit continuellement être évaluée au moyen de la validation continue des méthodes d'un contrôle de compétence de routine et d'un contrôle de qualité continu des données (par ex. comprenant le taux de récupération).</p> |
| | | <p>Union européenne</p> |
| | | <p>C Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i></p> |
| | | <p>Union européenne Une méthode ne peut pas être continuellement évaluée par un contrôle de compétence car ceux-ci n'ont lieu que périodiquement</p> |
| <p>75</p> | <p>10. Le processus de validation d'une méthode a pour objectif de démontrer qu'une méthode convient à l'usage. Ceci signifie que pour un essai réalisé par un analyste formé à cet effet utilisant l'équipement et les matériaux spécifiés, et suivant exactement le protocole de la méthode, des résultats fiables et cohérents peuvent être obtenus dans les limites statistiques spécifiés pour l'analyse d'un échantillon. La validation doit démontrer l'identité et la concentration de l'analyte, en tenant compte des effets de matrice, fournir une caractérisation statistique des résultats de récupération et indiquer si les taux de faux positifs et négatifs sont acceptables. Lorsque le protocole de la méthode est suivi en utilisant les étalons d'analyse appropriés, des résultats dans les limites de performance établies devraient être obtenus sur le même échantillon de matériau ou équivalent par un analyste professionnel dans tout laboratoire ayant de l'expérience dans la détection des résidus. Pour garantir que la validation de la méthode reste appropriée dans le temps, la méthode doit continuellement être évaluée au</p> | <p>P Modification proposée par la Colombie <i>Catégorie : TECHNIQUE</i> 10. Le processus de validation d'une méthode a pour objectif de démontrer qu'une méthode convient à l'usage. Ceci signifie que pour un essai réalisé par un analyste formé à cet effet utilisant l'équipement et les matériaux spécifiés, et suivant exactement le protocole de la méthode, des résultats fiables fiables, cohérents peuvent être obtenus dans les limites statistiques spécifiés pour l'analyse d'un échantillon. La validation doit démontrer l'identité et la concentration de l'analyte, en tenant compte des effets de matrice, fournir une caractérisation statistique des résultats de récupération et indiquer si les taux de faux positifs et négatifs sont acceptables. Lorsque le protocole de la méthode est suivi en utilisant les étalons d'analyse appropriés, des résultats dans les limites de performance établies devraient être obtenus sur le même échantillon de matériau ou équivalent par un analyste professionnel dans tout laboratoire ayant de l'expérience dans la détection des résidus. Pour garantir que la validation de la méthode reste appropriée dans le temps, la méthode doit continuellement être évaluée au moyen d'un contrôle de compétence de routine et d'un contrôle de qualité continu des données (par ex. comprenant le taux de récupération).</p> |
| | | <p>Colombie</p> |

| | | | |
|-----------|--|----------|--|
| | moyen d'un contrôle de compétence de routine et d'un contrôle de qualité continu des données (par ex. comprenant le taux de récupération). | | |
| 81 | a. l'identité des analytes, y compris les isomères, les métabolites et autres composants là où approprié (par ex. endosulfane, I&II, spinosyne A&D) | P | <p>Modification proposée par l'Inde <i>Catégorie : TECHNIQUE</i> a. l'identité des analytes, y compris les isomères, les métabolites métabolites, les produits dégradants et autres composants là où approprié (par ex. endosulfane, I&II, spinosyne A&D)</p> |
| | | | Inde |
| 81 | a. l'identité des analytes, y compris les isomères, les métabolites et autres composants là où approprié (par ex. endosulfane, I&II, spinosyne A&D) ; | P | <p>Modification proposée par la Colombie <i>Catégorie: TRANSLATION</i> a. l'identité des analytes, y compris les isomères, les métabolites et autres composants là où approprié (par ex. endosulfun-endosulfane I&II, II, spinosyne-Spinosade. A&D);</p> |
| | | | Colombia |
| 82 | b. la gamme de concentration couverte par la validation (par exemple « 0,01–10mg/kg »); | C | <p>Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> Union européenne Cette fourchette n'est pas réaliste et elle prête donc à confusion; par conséquent, il est préférable de la supprimer.</p> |
| | | P | <p>Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie : SUBSTANTIVE</i> b.-b. la gamme de concentration couverte par la validation (par exemple « 0,01–10mg/kg »); Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> b.-b. concentration range covered by the validation (e.g. "0.01-10 mg/kg");</p> |
| | | | Union européenne (16 Jan 2017 4:21 PM) |
| 83 | c. la gamme des matrices d'échantillons couverte par la validation (par exemple « cucurbitacées, légumes-racines, agrumes, etc. ») | P | <p>Modification proposée par la Colombie <i>Catégorie : TECHNIQUE</i> c. la gamme des matrices d'échantillons couverte par la validation (par exemple . "cucurbitacées-<u>les produits agricoles basés sur leur teneur en humidité, légumes-racines, pourcentage en matières grasses et sucre, citron</u>")"; Justification de la modification: les derniers développements dans le monde sur les méthodes pour la détermination des résidus de pesticides sont basés sur la teneur en humidité, le pourcentage de matières grasses, le pourcentage de sucre et le pH de l'échantillon. Par conséquent, ces conditions devraient être intégrées dans ce point.</p> |
| | | | Colombie |
| 85 | e. si nécessaire, un résultat quantitatif devrait être indiqué accompagné de l'incertitude élargie de la mesure (MU). | C | <p>Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> Union européenne La mesure de l'incertitude devrait toujours être calculée durant la méthode de validation, même si pas nécessairement reportée.</p> |
| | | P | <p>Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie : SUBSTANTIVE</i></p> |

| | | | |
|-----------|--|--|--|
| | | | <p>e. si nécessaire, un résultat quantitatif devrait être indiqué accompagné de l'incertitude élargie de la mesure (MU) de la méthode doit être calculé dans la procédure de validation et signalé, si nécessaire.</p> |
| | | | <p>Union européenne</p> |
| 87 | <p>13. De façon idéale, la sélectivité devrait être évaluée pour démontrer qu'il n'y a aucune interférence pouvant affecter négativement l'analyse. Il n'est pas pratique de tester la méthode pour chaque interférent potentiel mais il est recommandé de contrôler les interférences communes en analysant un blanc de réactif dans chaque lot d'échantillons et de réactif. Les concentrations de fond des plastifiants, fuites de septum, produits de nettoyage, impuretés de réactif, de la contamination de laboratoire, des transferts, etc. tendent à apparaître dans les blancs de réactif et doivent être reconnus par l'analyste lorsqu'ils surviennent. Également, les interférences d'analyte à analyte doivent être identifiées en contrôlant les analytes individuels dans des solutions étalons mélangées. Les interférences de matrice sont évaluées par l'analyse des échantillons connus pour être exempts d'analytes.</p> | <p>P</p> <p>Modification proposée par la Nouvelle-Zélande Catégorie : <i>TECHNIQUE</i></p> <p>13. De façon idéale, la sélectivité devrait être évaluée pour démontrer qu'il n'y a aucune interférence pouvant affecter négativement l'analyse. Il n'est pas pratique de tester la méthode pour chaque interférent potentiel mais il est recommandé nécessaire de contrôler les interférences communes en analysant un blanc de réactif dans chaque lot d'échantillons et de réactif. Les concentrations de fond des plastifiants, fuites de septum, produits de nettoyage, impuretés de réactif, de la contamination de laboratoire, des transferts, etc. tendent à apparaître dans les blancs de réactif et doivent être reconnus par l'analyste lorsqu'ils surviennent. Également, les interférences d'analyte à analyte doivent être identifiées en contrôlant les analytes individuels dans des solutions étalons mélangées. Les interférences de matrice sont évaluées par l'analyse des échantillons connus pour être exempts d'analytes.</p> | <p>Nouvelle-Zélande Il est indiqué « il est recommandé de contrôler les interférences communes en analysant un blanc de réactif dans chaque lot d'échantillons et de réactifs. » Alors que plus tard, il est spécifiquement fait mention d'un blanc de réactif.</p> |
| 88 | <p>14. En règle générale, la sélectivité devrait être telle que toute interférence n'ait aucune conséquence. Le test ultime de sélectivité implique les taux de faux positifs et de faux négatifs dans les analyses. Pour estimer de façon minimale les taux de faux positifs et négatifs pendant la validation de la méthode, un nombre adéquat (suggéré >5 pour chacun des différents blancs de matrice (ne provenant pas de la même source) devrait être analysé ainsi que des matrices dopées au niveau de notification de l'analyte. Les validations des méthodes d'identification (analyses présence/absence) sont traitées aux paragraphes 32 à 34.</p> | <p>C</p> <p>Observation de l'IAEA Catégorie: <i>SUBSTANTIVE</i></p> <p>IAEA La terminologie « aucune conséquence » nécessite une explication</p> | <p>C</p> <p>Observation de l'Union européenne Catégorie: <i>SUBSTANTIVE</i></p> <p>Union européenne Il n'est pas nécessaire de spécifier le nombre de blancs par matrice car le texte indique « un nombre adéquat », laissé à la discrétion de l'analyste.</p> <p>Inutile dans le contexte du paragraphe.</p> |
| | | <p>P</p> <p>Modification proposée par l'Union européenne Catégorie : <i>SUBSTANTIVE</i></p> <p>14-14. En règle générale, la sélectivité devrait être telle que toute interférence n'ait aucune conséquence. Le test ultime de sélectivité implique les taux de faux positifs et de faux négatifs dans les analyses. Pour estimer de façon minimale les taux de faux positifs et négatifs pendant la validation de la méthode, un nombre adéquat (suggéré >5 pour chacun des différents de blancs de par matrice (ne</p> | |

| | | | |
|-----------|--|----------|---|
| | | | provenant pas de la même source) devrait être analysé ainsi que des matrices dopées au niveau de notification de l'analyte. Les validations des méthodes d'identification (analyses présence/absence) sont traitées aux paragraphes 32 à 34 |
| | | | Union européenne |
| 90 | 15. À l'exception des erreurs flagrantes (aussi connues en tant que « fausses » erreurs) dans la préparation des matériaux d'étalonnage, les erreurs d'étalonnage constituent généralement (mais pas toujours) un élément mineur de l'incertitude totale, et peuvent en général être subsumées sans danger dans d'autres catégories. Par exemple, les erreurs aléatoires résultant de l'étalonnage font partie de l'incertitude, alors que les erreurs systématiques provoquent des biais analytiques, les deux sont évalués comme un ensemble durant la validation et un contrôle de la qualité continu. Néanmoins, il existe plusieurs caractéristiques d'étalonnage qu'il est utile de connaître au début de la méthode de validation, parce qu'elles affectent l'optimisation du protocole final. Par exemple, on devrait savoir à l'avance si l'étalonnage est linéaire ou quadratique, passe par l'origine et est affecté par la matrice d'échantillon ou non. Les directives décrites dans le présent document se rapportent davantage à la validation, qui peut être plus détaillée que l'étalonnage entrepris au cours d'une analyse de routine. | P | Modification proposée par l'IAEA <i>Catégorie : TECHNIQUE</i> 15. À l'exception des erreurs flagrantes (aussi connues en tant que « fausses » erreurs) dans la préparation des matériaux d'étalonnage, les erreurs d'étalonnage constituent généralement (mais pas toujours) un élément mineur de l'incertitude totale, et peuvent en général être subsumées sans danger dans d'autres catégories. Par exemple, les erreurs aléatoires résultant de l'étalonnage font partie de l'incertitude, alors que les erreurs systématiques provoquent des biais analytiques, les deux sont évalués comme un ensemble durant la validation et un contrôle de la qualité continu. Néanmoins, il existe plusieurs caractéristiques d'étalonnage qu'il est utile de connaître au début de la méthode de validation, parce qu'elles affectent l'optimisation du protocole final. Par exemple, on devrait savoir à l'avance si l'étalonnage est linéaire ou quadratique, passe par l'origine et est affecté par la matrice d'échantillon ou non. Les directives décrites dans le présent document se rapportent davantage à la validation, qui peut être plus détaillée que l'étalonnage entrepris au cours d'une analyse de routine. |
| | | | IAEA IAEA Section C (Étalonnage). Cette section, notamment le paragraphe 15, doit être remaniée et clarifiée. Par exemple pour distinguer l'étalonnage d'un instrument et la courbe d'étalonnage (qui semble faire l'objet de la discussion). |
| 93 | b. les étalons types doivent être uniformément espacés dans la gamme de concentration recherchée et la gamme d'étalonnage devrait comporter la gamme de concentration complète susceptible d'être observée; | P | Modification proposée par la Colombie <i>Catégorie : TRADUCTION</i> b. les étalons types normes de référence et le matériel de référence (JUSTIFICATION: Ces termes sont dans le VIM (Vocabulaire international de métrologie)) doivent être uniformément espacés dans la gamme de concentration recherchée et la gamme d'étalonnage devrait comporter la gamme de concentration complète susceptible d'être observée; |
| | | | Colombie |
| 94 | c. les étalons types doivent être dispersés sur toute la séquence ou comporter le début et la fin de la série pour démontrer que l'intégrité de l'étalonnage est maintenue sur la séquence | P | Modification proposée par la Colombie <i>Catégorie : TECHNIQUE</i> c. les étalons types doivent être dispersés sur toute la séquence ou comporter le début et la fin de la série pour démontrer que l'intégrité de l'étalonnage est maintenue sur la séquence |

| | | |
|----|---|--|
| | <p>complète. et l'adéquation de la fonction d'étalonnage doit être tracée et inspectée visuellement et/ou pour le calcul des résidus (les différences entre les concentrations actuelles et calculées des normes), évitant une dépendance excessive sur les coefficients de corrélation. Si des résidus individuels dévient de plus de $\pm 20\%$, des examens statistiques des aberrations devraient être effectuées, éventuellement en ré-analysant la séquence si les critères de contrôle de la qualité ne sont pas respectés.</p> | <p>complète. et l'adéquation de la fonction d'étalonnage doit être tracée et inspectée visuellement et/ou pour le calcul des résidus (les différences entre les concentrations actuelles et calculées des normes), évitant une dépendance excessive sur les coefficients de corrélation Si des résidus individuels résidus de la courbe de calibration (JUSTIFICATION: Exactitude dans les termes, puisque cela procure un paramètre d'acceptation ou de réjection de la courbe de calibration) dévient de plus de $\pm 20\%$, des examens statistiques des aberrations devraient être effectuées, éventuellement en ré-analysant la séquence si les critères de contrôle de la qualité ne sont pas respectés.</p> |
| | | <p>Colombie</p> <p>P Modification proposée par la Colombie <i>Catégorie : TRADUCTION</i> c. les étalons-types-normes de référence et le matériel de référence (JUSTIFICATION: Ces termes sont dans le VIM (Vocabulaire international de métrologie)) doivent être dispersés sur toute la séquence ou comporter le début et la fin de la série pour démontrer que l'intégrité de l'étalonnage est maintenue sur la séquence complète. et l'adéquation de la fonction d'étalonnage doit être tracée et inspectée visuellement et/ou pour le calcul des résidus (les différences entre les concentrations actuelles et calculées des normes), évitant une dépendance excessive sur les coefficients de corrélation. Si des résidus individuels dévient de plus de $\pm 20\%$, des examens statistiques des aberrations devraient être effectuées, éventuellement en ré-analysant la séquence si les critères de contrôle de la qualité ne sont pas respectés.</p> |
| 95 | D. Linéarité et interception | <p>P Modification proposée par la Colombie <i>Catégorie : TECHNIQUE</i> D. Linearité et interception</p> |
| 96 | <p>17. La linéarité peut être testée en examinant le tracé des résidus produit par la régression linéaire des réactions sur les concentrations dans un étalonnage approprié. Toute courbe suggère un manque de compatibilité dû à une fonction d'étalonnage non linéaire. Dans un tel cas, une autre fonction, telle que la fonction quadratique doit être testée et appliquée en utilisant au moins cinq niveaux de concentrations. Malgré son usage actuellement largement répandu en tant qu'indication de qualité de compatibilité, le coefficient de détermination (R^2) peut être trompeur parce qu'il donne une</p> | <p>P Modification proposée par la Colombie <i>Catégorie : TECHNIQUE</i> 17. La linéarité peut être testée en examinant le tracé des résidus résidus produit par la régression linéaire des réactions sur les concentrations dans un étalonnage approprié. Toute courbe suggère un manque de compatibilité dû à une fonction d'étalonnage non linéaire. Dans un tel cas, une autre fonction, telle que la fonction quadratique doit être testée et appliquée en utilisant au moins cinq niveaux de concentrations. Malgré son usage actuellement largement répandu en tant qu'indication de qualité de compatibilité, le coefficient de détermination (R^2) peut être trompeur parce qu'il donne une plus grande importance aux normes avec des concentrations élevées. Dans ce cas, un facteur de pondération tel que $1/x$ ou $1/x^2$ devrait être envisagé.</p> |
| | | <p>Colombie</p> |

| | | |
|--------------------|--|--|
| | plus grande importance aux normes avec des concentrations élevées. Dans ce cas, un facteur de pondération tel que 1/x ou 1/x2 devrait être envisagé. | |
| 97 | 18. En général, l'utilisation d'une régression linéaire pondérée ou d'une fonction quadratique pondérée est recommandée plutôt qu'une régression linéaire pour la partie inférieure par milliard ($\mu\text{g}/\text{kg}$) de détermination de concentration. La valeur de l'interception devrait être proche de zéro (p.ex. <20% de l'étalon types le plus faible) pour diminuer les erreurs dans le calcul des concentrations de résidus à des niveaux faibles. | <p>C Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i></p> <p>Union européenne Le texte dans les crochets n'est pas nécessaire et peut créer la confusion.</p> <p>P Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie : SUBSTANTIVE</i> 18. En général, l'utilisation d'une régression linéaire pondérée ou d'une fonction quadratique pondérée est recommandée plutôt qu'une régression linéaire pour la partie inférieure par milliard ($\mu\text{g}/\text{kg}$) de détermination de concentration. La valeur de l'interception devrait être proche de zéro (p.ex. <20% de l'étalon types le plus faible) pour diminuer les erreurs dans le calcul des concentrations de résidus à des niveaux faibles, <u>bien que la courbe d'étalonnage ne devrait pas être forcée de passer par l'origine sans justification.</u></p> <p>Union européenne</p> |
| 97 | 18. En général, l'utilisation d'une régression linéaire pondérée ou d'une fonction quadratique pondérée est recommandée plutôt qu'une régression linéaire pour la partie inférieure par milliard ($\mu\text{g}/\text{kg}$) de détermination de concentration. La valeur de l'interception devrait être proche de zéro (p.ex. <20% de l'étalon types le plus faible) pour diminuer les erreurs dans le calcul des concentrations de résidus à des niveaux faibles | <p>C Observation de la Colombie <i>Catégorie : TECHNIQUE</i></p> <p>Colombie Il est proposé d'ajouter à la fin du paragraphe suivant : se référer aux outils statistiques comme une analyse de l'écart simple, avec un calcul de l'écart de linéarité. JUSTIFICATION: Ces outils sont utilisés pour évaluer un modèle linéaire)</p> |
| 99 | 19. L'étalonnage correspondant à la matrice est généralement utilisé pour compenser les effets de matrice. Des extraits de blanc de matrice, de préférence du même type que l'échantillon, doivent être utilisés pour l'échantillonnage. Une autres approche pratique pour compenser les effets de matrice dans l'analyse par chromatographie gazeuse (CG) est l'usage de composés chimiques (analyte de protection) qui sont ajoutés à la fois aux extraits d'échantillons et aux solutions d'étalon afin de maximiser (idéalement) autant la réaction des pesticides dans les étalons solvants et les extraits d'échantillon. D'autres moyens de compenser les effets de matrice impliquent l'usage d'adionction | <p>P Modification proposée par la Chine <i>Catégorie : ÉDITORIALE</i> 19. L'étalonnage correspondant à la matrice est généralement utilisé pour compenser les effets de matrice. Des extraits de blanc de matrice, de préférence du même type que <u>ou de type similaire à</u> l'échantillon, doivent être utilisés pour l'échantillonnage. Une autres approche pratique pour compenser les effets de matrice dans l'analyse par chromatographie gazeuse (CG) est l'usage de composés chimiques (analyte de protection) qui sont ajoutés à la fois aux extraits d'échantillons et aux solutions d'étalon afin de maximiser (idéalement) autant la réaction des pesticides dans les étalons solvants et les extraits d'échantillon. D'autres moyens de compenser les effets de matrice impliquent l'usage d'adionction d'étalons, isotopiquement marqués étalons internes (IS), ou analogues chimiques. Toutefois, ces approches ne sont généralement pas pratiques pour les MRM parce qu'il y a trop de résidus dans les différentes matrices à des niveaux différents</p> |

| | |
|---|---|
| <p>d'étalons, isotopiquement marqués étalons internes (IS), ou analogues chimiques. Toutefois, ces approches ne sont généralement pas pratiques pour les MRM parce qu'il y a trop de résidus dans les différentes matrices à des niveaux différents pour concevoir des procédures de routine et qu'il manque des étalons isotopiquement marqués pour autant d'analytes. Si l'étalonnage par solvant uniquement est utilisé, une mesure des effets de matrice devrait être effectuée afin de démontrer l'équivalence des résultats en comparant les réponses des étalons correspondant à la matrice avec les étalons par solvant uniquement.</p> | <p>pour concevoir des procédures de routine et qu'il manque des étalons isotopiquement marqués pour autant d'analytes. Si l'étalonnage par solvant uniquement est utilisé, une mesure des effets de matrice devrait être effectuée afin de démontrer l'équivalence des résultats en comparant les réponses des étalons correspondant à la matrice avec les étalons par solvant uniquement.</p> |
| | <p>Chine «Même type » n'est pas facile à appliquer dans la pratique, et « même type ou type similaire » est recommandé pour la formulation.</p> |
| | <p>C Observation de l'IAEA <i>Catégorie : TECHNIQUE</i></p> |
| | <p>IAEA Section E (Effets de matrice): Serait-il possible de fournir une orientation sur le choix des étalons internes (spécialement isotopiquement marqués) et comment cela influence les effets de matrice et les récupérations? C'est le défi posé par les méthodes multi-résidus.</p> |
| | <p>C Observation de la Nouvelle-Zélande <i>Catégorie : ÉDITORIALE</i></p> |
| | <p>Nouvelle-Zélande Comme à plusieurs reprises dans le document, il est fait mention des dangers des effets de matrice, la Nouvelle-Zélande considère que l'utilisation des solutions d'étalonnage par solvant uniquement présente des risques de faux négatifs par ex., dans la section 19 « L'étalonnage correspondant à la matrice est généralement utilisé pour compenser les effets de matrice »; dans la section 36 « Les exigences pour la récupération d'une gamme de résidus de pesticides différents en une extraction augmentent la possibilité de voir la sélectivité compromise en MRM par rapport à des méthodes monorésidu. Utiliser moins d'extraction sélective et des procédures de nettoyage devrait résulter en un matériau de matrice co-extrait plus grand dans l'extrait final »; dans la section 42 « lorsque la récupération moyenne se situe entre 70 et 120%. »</p> |
| | <p>P Modification proposée par la Nouvelle-Zélande <i>Catégorie : TECHNIQUE</i> <u>19.</u> L'étalonnage correspondant à la matrice est généralement utilisé pour compenser les effets de matrice. Des extraits de blanc de matrice, de préférence du même type que l'échantillon, doivent être utilisés pour l'échantillonnage. Une autres approche pratique pour compenser les effets de matrice dans l'analyse par chromatographie gazeuse (CG) est l'usage de composés chimiques (analyte de protection) qui sont ajoutés à la fois aux extraits d'échantillons et aux solutions d'étalon afin de maximiser (idéalement) autant la réaction des pesticides dans les étalons solvants et les extraits d'échantillon. D'autres moyens de compenser les effets de matrice impliquent l'usage d'adjonction d'étalons, isotopiquement marqués étalons internes (IS), ou analogues chimiques. Toutefois, ces approches ne sont généralement pas pratiques pour les MRM parce qu'il y a trop de résidus dans</p> |

| | | |
|------------|--|---|
| | | <p>les différentes matrices à des niveaux différents pour concevoir des procédures de routine et qu'il manque des étalons isotopiquement marqués pour autant d'analytes. Si l'étalonnage par solvant uniquement est utilisé, une mesure des effets de matrice doit devrait être effectuée afin de démontrer l'équivalence des résultats en comparant les réponses des étalons correspondant à la matrice avec les étalons par solvant uniquement.</p> |
| | | Nouvelle-Zélande |
| 101 | <p>20. La justesse est l'accord le plus proche entre un résultat de test et la valeur de référence acceptée de la propriété mesurée. La justesse est établie quantitativement en terme de « biais », plus le biais est faible, plus grande est la justesse. Le biais est typiquement déterminé en comparant la réaction de la méthode à un matériau de référence certifié (si disponible) dont la valeur connue est assignée au matériau. Le testage multi laboratoire est recommandé idéalement. Lorsque l'incertitude dans la valeur de référence n'est pas négligeable, l'évaluation des résultats doit tenir compte de l'incertitude du matériau de référence ainsi que de la variabilité statistique à partir de l'analyse du matériau de référence. En l'absence de matériaux de référence certifiés, les directives recommandent l'emploi d'un matériau de référence qui est bien caractérisé aux fins de l'étude de validation.</p> | <p>C Observation de l'IAEA <i>Catégorie : TECHNIQUE</i></p> <p>IAEA Section F (Justesse et récupération): Un bref paragraphe peut être nécessaire pour expliquer le choix des normes internes et quels niveaux de récupération (éventails) sont acceptables lorsqu'un IS est utilisé par rapport à lorsqu'il n'est pas utilisé. Il est également nécessaire d'examiner et de traiter la question de couplage parasite.</p> |
| 105 | <p>23. Pour une validation de laboratoire unique, deux types d'ensembles de conditions en matière de précision sont importants: (a) La répétabilité, la variabilité des mesures dans la même séquence analytique, et (b) la reproductibilité au sein du laboratoire, c'est-à-dire la variabilité des résultats dans des jeux d'échantillons multiples. Il importe que les valeurs de précision soient représentatives des conditions d'essai probables. D'abord, la variation des conditions entre les séries d'essai doit représenter ce qui se passerait normalement dans un laboratoire durant l'utilisation régulière de la méthode. Ceci peut être effectué lors de la validation/vérification continue de</p> | <p>C Observation de l'IAEA <i>Catégorie : TECHNIQUE</i></p> <p>Colombie Nous proposons de modifier: " Pour une validation de laboratoire unique, trois types d'ensembles de conditions en matière de précision sont importants (a). La répétabilité (b) la variabilité des mesures et c) la reproductibilité au sein du laboratoire » « . JUSTIFICATION: Les conditions pour une validation en laboratoire sont plus claires</p> |

| | | |
|-----|--|---|
| | <p>la performance de la méthode. Par exemple, les variations dans les lots de réactifs, les analystes et les instruments doivent être mesurées par un contrôle de qualité continu. Deuxièmement, le matériau d'essai utilisé doit être typique en termes de matrice et (de façon idéale) de l'état de broyage, des matériaux que susceptibles d'être trouvés dans des applications réelles.</p> | |
| 108 | <p>H. Limite de quantification (LOQ)</p> | <p>C Observation de la Colombie <i>Catégorie : TECHNIQUE</i></p> <p>Colombie On suggère d'ajouter sous H le concept de la limite de détection LOD et de la Limite de quantification (LOQ), LOD étant la concentration ou la quantité moins élevée d'un composé qu'il est possible de détecter avec un certain degré de certitude et qui peut être différenciée de la réponse donnée par le blanc de réactif et que rapport signal/bruit moyen (S/N) est égal à 3.3 dans l'analyse. JUSTIFICATION: il est requis d'ajouter le concept de la limite de détection (LOD). Ce concept est très utile et hautement applicable dans le Commerce international de l'alimentation.)</p> |
| 109 | <p>26. De longue date, pour les chimistes analystes, la définition de la LOQ est la concentration à laquelle le rapport moyen (S/N) est équivalent à 10 dans l'analyse. La LOQ en pratique peut uniquement être évaluée parce que la détermination précise de la LOQ actuelle requiert de nombreuses analyses d'échantillons dopés et de blancs de matrice, mais la LOQ change de jour en jour en fonction de l'état de performance de l'instrument, parmi de nombreux autres facteurs. Certaines directives de validation demandent de vérifier la LOQ pour répondre aux critères de performance de la méthode par le biais d'expériences dopées à la LOQ, Toutefois les variations de jour en jour dans la LOQ tendent à forcer l'analyste à surestimer grandement la méthode actuelle de LOQ ce qui rend difficile la mise en œuvre de la définition stricte de la LOQ (S/N= 10). Par conséquent la fortification au niveau validé le plus faible (LVL) constitue l'approche la plus descriptive et la plus correcte. Par ailleurs, la quantification des analytes ne doit pas être faite en dessous du niveau étalonné le</p> | <p>C Observation de l'IAEA <i>Catégorie : TECHNIQUE</i></p> <p>IAEA Section H: (LOQ), serait-il approprié de débattre de la limite de détection et la façon dont elle est déterminée? Ceci est dû au débat relatif au dépistage du seuil de détection dans les méthodes de dépistage</p> <p>C Observation de l'Union européenne <i>Catégorie : SUBSTANTIVE</i></p> <p>Union européenne Si la méthode n'est pas validée à LCL, les résultats à ce niveau ne peuvent pas être notifiés. Par conséquent c'est le LVL qui doit être contrôlé et non pas le LCL.</p> <p>P Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie : SUBSTANTIVE</i> 26-26. De longue date, pour les chimistes analystes, la définition de la LOQ est la concentration à laquelle le rapport moyen (S/N) est équivalent à 10 dans l'analyse. La LOQ en pratique peut uniquement être évaluée parce que la détermination précise de la LOQ actuelle requiert de nombreuses analyses d'échantillons dopés et de blancs de matrice, mais la LOQ change de jour en jour en fonction de l'état de performance de l'instrument, parmi de nombreux autres facteurs. Certaines directives de validation demandent de vérifier la LOQ pour répondre aux critères de performance de la méthode par le biais d'expériences dopées à la LOQ, Toutefois les variations de jour en jour dans la LOQ tendent à forcer l'analyste à surestimer grandement la méthode actuelle de LOQ ce qui rend difficile la</p> |

| | |
|--|--|
| | <p>plus faible (LCL) dans la même séquence analytique. Le (S/N) au niveau LCL doit être ≥ 10 (conc. \geq LOQ), ce qui peut être établi comme un contrôle approprié pour chaque séquence analytique. Une matrice dopée de contrôle de qualité peut aussi être incluse dans chaque séquence pour vérifier que la limite de notification est atteinte dans l'analyse (un niveau d'action qui est typiquement plus grand que LCL). En essence, le point de validation n'est pas pour déterminer la LOQ mais pour démontrer que la concentration la plus basse notifiée répond au besoin d'une analyse.</p> <p>mise en œuvre de la définition stricte de la LOQ (S/N= 10). Par conséquent la fortification au niveau validé le plus faible (LVL) constitue l'approche la plus descriptive et la plus correcte. Par ailleurs, la quantification des analytes ne doit pas être faite en dessous du niveau étalonné-validé (LCL)-(LVL) dans la même séquence analytique. Le (S/N) au niveau LCL doit être ≥ 10 (conc. \geq LOQ), ce qui peut être établi comme un contrôle approprié pour chaque séquence analytique. Une matrice dopée de contrôle de qualité peut aussi être incluse dans chaque séquence pour vérifier que la limite de notification est atteinte dans l'analyse (un niveau d'action qui est typiquement plus-grand-que le LCL) LVL). En essence, le point de validation n'est pas pour déterminer la LOQ mais pour démontrer que la concentration la plus basse notifiée répond au besoin d'une analyse</p> |
| <p>111 27. La gamme validée est l'intervalle de la concentration d'analyte au sein de laquelle la méthode peut être considérée comme étant validée. Le niveau validé le plus faible (LVL) est la concentration la plus basse évaluée durant la validation qui est conforme aux critères de performance pour les méthodes d'analyse. Il importe de comprendre que cette gamme validée n'est pas nécessairement identique à la gamme utile de l'étalonnage. Alors que l'étalonnage peut couvrir une large gamme de concentration, la gamme validée (qui est généralement beaucoup plus importante en termes d'incertitude) couvrira une gamme plus restreinte. Dans la pratique, la majorité des méthodes sera validée au moins à deux niveaux de concentration. La gamme validée peut être considérée comme une extrapolation raisonnable entre ces points de concentration mais beaucoup de laboratoires choisissent de valider un troisième niveau pour démontrer la linéarité. Pour surveiller les concentrations de résidus conformément aux normes Codex, la méthode analytique doit être suffisamment sensible de sorte que le LVL pour chaque analyte soit égal ou inférieur à l'actuelle limite maximale de résidu (CXL). La gamme de validation devrait couvrir la CXL existante. Lorsqu'une CXL n'existe</p> | <p>Union européenne</p> <p>P Modification proposée par la Thaïlande <i>Catégorie : TECHNIQUE</i></p> <p>27. La gamme validée est l'intervalle de la concentration d'analyte au sein de laquelle la méthode peut être considérée comme étant validée. Le niveau validé le plus faible (LVL) est la concentration la plus basse évaluée durant la validation qui est conforme aux critères de performance pour les méthodes d'analyse. Il importe de comprendre que cette gamme validée n'est pas nécessairement identique à la gamme utile de l'étalonnage. Alors que l'étalonnage peut couvrir une large gamme de concentration, la gamme validée (qui est généralement beaucoup plus importante en termes d'incertitude) couvrira une gamme plus restreinte. Dans la pratique, la majorité des méthodes sera validée au moins à deux niveaux de concentration. La gamme validée peut être considérée comme une extrapolation raisonnable entre ces points de concentration mais beaucoup de laboratoires choisissent de valider un troisième niveau pour démontrer la linéarité. Pour surveiller les concentrations de résidus conformément aux Codex, la méthode analytique doit être suffisamment sensible de sorte que le LVL pour chaque analyte soit égal ou inférieur à l'actuelle limite maximale de résidu (CXL). La gamme de validation devrait couvrir la CXL existante. Lorsqu'une CXL n'existe pas, le niveau le plus faible peut être des LMR établies par une autorité de réglementation nationale. Si aucune CXL ou LMR n'existe pour une paire analyte/matrices donnée, alors 0,1 mg/kg ou LOQ sert généralement de LV souhaitable. Dans les MRM, l'objectif analytique type est d'établir le LVL (et le niveau de notification) à 0,01 mg/kg dans diverses denrées alimentaires représentatives.</p> <p>Thaïlande Nous aimerions proposer un amendement à l'avant-dernière phrase du para 27 qui doit être lu comme suit: "Lorsqu'une CXL n'existe pas, le niveau le plus</p> |

| | | |
|-----|--|---|
| | <p>pas, le niveau le plus faible peut être des LMR établies par une autorité de réglementation nationale. Si aucune CXL ou LMR n'existe pour une paire analyte/matrices donnée, alors 0,1 mg/kg sert généralement de LV souhaitable. Dans les MRM, l'objectif analytique type est d'établir le LVL (et le niveau de notification) à 0,01 mg/kg dans diverses denrées alimentaires représentatives.</p> | <p>faible peut être des LMR établies par une autorité de réglementation nationale. Si aucune CXL ou LMR n'existe pour une paire analyte/matrices donnée, alors 0,1 mg/kg ou LOQ sert généralement de LV souhaitable. Dans les MRM, l'objectif analytique type est d'établir le LVL (et le niveau de notification) à 0,01 mg/kg dans diverses denrées alimentaires représentatives.” Justification: la Limite de quantification (LOQ) de certaines combinaisons de pesticides/produits ne pourrait pas être à 0.01 mg/kg. Le LVL désirable de la combinaison de pesticide/produit qui n'ont pas de LMR existants , peut être la LOQ</p> |
| | | <p>C Observation de l'Union européenne <i>Catégorie : ÉDITORIALE</i></p> |
| | | <p>Union européenne dans un souci de clarification</p> |
| | | <p>P Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie : ÉDITORIALE</i> 27. La gamme validée est l'intervalle de la concentration d'analyte au sein de laquelle la méthode peut être considérée comme étant validée. Le niveau validé le plus faible (LVL) est la concentration la plus basse évaluée durant la validation qui est conforme aux critères de performance pour les méthodes d'analyse. Il importe de comprendre que cette gamme validée n'est pas nécessairement identique à la gamme utile de l'étalonnage instrumental. Alors que l'étalonnage peut couvrir une large gamme de concentration, la gamme validée (qui est généralement beaucoup plus importante en termes d'incertitude) couvrira une gamme plus restreinte. Dans la pratique, la majorité des méthodes sera validée au moins à deux niveaux de concentration. La gamme validée peut être considérée comme une extrapolation raisonnable entre ces points de concentration mais beaucoup de laboratoires choisissent de valider un troisième niveau pour démontrer la linéarité. Pour surveiller les concentrations de résidus conformément aux normes Codex, la méthode analytique doit être suffisamment sensible de sorte que le LVL pour chaque analyte soit égal ou inférieur à l'actuelle limite maximale de résidu (CXL). La gamme de validation devrait couvrir la CXL existante. Lorsqu'une CXL n'existe pas, le niveau le plus faible peut être des LMR établies par une autorité de réglementation nationale. Si aucune CXL ou LMR n'existe pour une paire analyte/matrices donnée, alors 0,1 mg/kg sert généralement de LV souhaitable. Dans les MRM, l'objectif analytique type est d'établir le LVL (et le niveau de notification) à 0,01 mg/kg dans diverses denrées alimentaires représentatives.</p> |
| 114 | <p>29. Exemples des facteurs qui pourraient être soumis à un test de robustesse: changement d'instrument, d'opérateur ou de la marque d'un réactif/lot ; la</p> | <p>C Observation de l'Union européenne <i>Catégorie : ÉDITORIALE</i></p> |
| | | <p>Union européenne dans un souci de clarification .</p> |
| | | <p>P Modification proposée par l'Union européenne</p> |

| | | |
|-----|--|---|
| | concentration du réactif; le pH de la solution ; la température de la réaction; la durée accordée pour terminer le processus, et/ou d'autres facteurs pertinents. | <p><i>Catégorie : ÉDITORIALE</i></p> <p><u>29.</u> Les exemples de facteurs qui pourraient être soumis à un test de robustesse : petit changement d'instrument, , d'opérateur, ou, de la marque/lot d'un reagentréactif ou changement d'opérateur; la concentration du réactif; le pH de la solution ; la température de la réaction; la durée accordée pour terminer le processus, et/ou d'autres facteurs pertinents.</p> |
| 120 | <p><u>32.</u> Les méthodes de détection sont généralement de nature soit qualitatives soit semi quantitatives, avec pour objectif de faire la distinction entre les échantillons qui contiennent des résidus dépassant une valeur seuil (« négatifs ») de ceux qui peuvent contenir des résidus dépassant cette valeur (« potentiellement positifs » »). La stratégie de validation se concentre dès lors sur l'établissement d'un seuil de concentration supérieur dont les résultats sont « potentiellement positifs », déterminant un taux fondé sur une statistique tant pour les résultats « faux positifs » que « faux négatifs », testant les interférences et établissant des conditions d'emploi appropriées. Le concept de détection offre aux laboratoires des moyens rentables pour étendre leur portée analytique aux analytes qui potentiellement ont une faible probabilité de se retrouver dans les échantillons. Les analytes qui apparaissent plus fréquemment devraient continuer à être contrôlés en utilisant des méthodes quantitatives validées pour les résidus multiples (MRM). Comme dans les méthodes quantitatives, les méthodes de détection seront aussi contrôlées en termes de sélectivité et de sensibilité. Dans certaines applications, les kits de tests peuvent être utiles mais les techniques actuelles ont rarement recours à des besoins de dépistage multi-résidus économiquement en pratique. La sélectivité et la portée analytique sont souvent améliorées lorsque la chromatographie ou une autre technique de séparation est employée avant l'extraction. Une autre approche est d'utiliser des méthodes de détection qui</p> | <p>Union européenne</p> |
| C | | <p>Observation de l'IAEA <i>Catégorie: TECHNIQUE</i></p> |
| C | | <p>IAEA Para 32 (Détection): est-ce que semi-quantitatif est une terminologie appropriée à l'emploi?</p> |
| C | | <p>Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i></p> <p>Union européenne</p> <p>Dans les méthodes de détection les termes "faussement positifs" et "faussement négatifs" ne sont pas corrects, puisque les résultats n'ont pas été identifiés.</p> |
| P | <p>Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i></p> <p>32-32. Les méthodes de détection sont généralement de nature soit qualitatives soit semi quantitatives, avec pour objectif de faire la distinction entre les échantillons qui contiennent des résidus dépassant une valeur seuil (« négatifs ») de ceux qui peuvent contenir des résidus dépassant cette valeur (« potentiellement positifs » »). La stratégie de validation se concentre dès lors sur l'établissement d'un seuil de concentration supérieur dont les résultats sont « potentiellement positifs », déterminant un taux fondé sur une statistique tant pour les résultats « faux positifs » que « faux négatifs »fausses détections (positives ou négatives), testant les interférences et établissant des conditions d'emploi appropriées. Le concept de détection offre aux laboratoires des moyens rentables pour étendre leur portée analytique aux analytes qui potentiellement ont une faible probabilité de se retrouver dans les échantillons. Les analytes qui apparaissent plus fréquemment devraient continuer à être contrôlés en utilisant des méthodes quantitatives validées pour les résidus multiples (MRM). Comme dans les méthodes quantitatives, les méthodes de détection seront aussi contrôlées en termes de sélectivité et de</p> | |

| | | |
|------------|--|--|
| | impliquent une spectrométrie de masse automatisée (MS), qui est à même de distinguer les produits chimiques les uns des autres. | sensibilité. Dans certaines applications, les kits de tests peuvent être utiles mais les techniques actuelles ont rarement recours à des besoins de dépistage multi-résidus économiquement en pratique. La sélectivité et la portée analytique sont souvent améliorées lorsque la chromatographie ou une autre technique de séparation est employée avant l'extraction. Une autre approche est d'utiliser des méthodes de détection qui impliquent une spectrométrie de masse automatisée (MS), qui est à même de distinguer les produits chimiques les uns des autres. |
| | | Union européenne |
| 121 | 33. La sélectivité des méthodes de détection doit être adéquate et capable de distinguer la présence du composé ciblé, ou groupe de composés, provenant d'autres substances qui peuvent être présentes dans l'échantillon. Elle n'est en général pas aussi bonne que celle des méthodes quantitatives. Les méthodes de détection tirent souvent profit d'un dispositif structurel commun à un groupe ou une classe de composés et peuvent être basées sur des essais d'immunologie ou des réactions spectrophotométriques qui peuvent identifier un composant de manière non équivoque. | C Observation de l'IAEA <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> IAEA Para 33. Des précisions doivent être apportées au mot "adéquat" et ce que cela implique.; ainsi la phrase est " n'est en général pas aussi bonne que celle des méthodes quantitatives" |
| | | C Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> Union européenne For the sake of clarification. |
| | | P Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> 33. La sélectivité des méthodes de détection doit être adéquate et capable de distinguer la présence du composé ciblé, ou groupe de composés, provenant d'autres substances qui peuvent être présentes dans l'échantillon. Elle n'est en général pas aussi bonne que celle des méthodes quantitatives. Les méthodes de détection peuvent souvent tirer profit d'un dispositif structurel commun à un groupe ou une classe de composés et peuvent être basées sur des essais d'immunologie ou des réactions spectrophotométriques qui peuvent identifier un composant de manière non équivoque. |
| | | Union européenne |
| 122 | 34. La validation d'une méthode de détection basée sur une limite de détection (SDL) peut se concentrer sur la détectabilité. Pour chaque type de matrice représentative, une validation minimale devrait impliquer l'analyse d'un nombre recommandé d'au moins cinq échantillons dopés au niveau de la SDL estimée. Les échantillons et au moins cinq blancs de matrice de sources différentes (plus il y a de répliques d'une plus grande diversité meilleure est la validation) du groupe de produit avec un minimum de deux échantillons différents pour | P Modification proposée par la Thaïlande <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> 34. La validation d'une méthode de détection basée sur une limite de détection (SDL) peut se concentrer sur la détectabilité. Pour chaque type de matrice type de matrice , une validation minimale devrait impliquer l'analyse d'un nombre recommandé d'au moins cinq échantillons dopés au niveau de la SDL estimée. Les échantillons et au moins cinq blancs de matrice de sources différentes (plus il y a de répliques d'une plus grande diversité meilleure est la validation) du groupe de produit avec un minimum de deux échantillons différents pour chaque catégorie de produit doivent être représentatifs de la portée prévue par le laboratoire. Des données de validation supplémentaires peuvent être collectées dans |

| | | |
|-------------------|--|--|
| | <p>chaque catégorie de produit doivent être représentatifs de la portée prévue par le laboratoire. Des données de validation supplémentaires peuvent être collectées dans les données AQC continues et la vérification des performances de la méthode au cours de l'analyse de routine. La SDL de la méthode de détection qualitative est le niveau le plus bas auquel un analyte a été détecté (ne répondant pas nécessairement aux critères d'identification MS) dans au moins 95 pour cent des échantillons (par exemple un taux acceptable de 5 pour cent de faux négatifs).</p> | <p>les données AQC continues et la vérification des performances de la méthode au cours de l'analyse de routine. La SDL de la méthode de détection qualitative est le niveau le plus bas auquel un analyte a été détecté (ne répondant pas nécessairement aux critères d'identification MS) dans au moins 95 pour cent des échantillons (par exemple un taux acceptable de 5 pour cent de faux négatifs).</p> |
| | | <p>Thaïlande Nous aimerions apporter des précisions sur le sens de "type de matrice" dans la deuxième ligne de ce para. Nous ne sommes pas certains de la signification de ce terme "groupe de produits" ou "catégorie de produits". Afin d'apporter davantage de clarté le terme "type de matrice" devrait être modifié en « groupe de produits" ou "catégorie de de produits" selon le sens de ce terme. Ceci parce que les termes "groupe de produits" et catégorie de produits" sont généralement utilisés dans l'analyse des résidus de pesticide. En outre il y a un ensemble de groupes de produits établi dans Codex STAN CAC/GL 40-1993 en tant que "Tableau 5. Les produits/échantillons représentatifs pour la validation des procédures analytiques pour les résidus de pesticides". Nous proposons, par conséquent, d'ajouter la teneur du tableau 5 dans ce document. L'insertion peut mettre la teneur du tableau 5 dans ce para, en mettant le contenu du tableau 5 en tant qu'Appendice de cette directive ou se référant au tableau 5 de CAC/GL 40-1993.</p> |
| | | <p>C Observation de l'IAEA <i>Catégorie: TECHNIQUE</i></p> <p>IAEA Para 34: des précisions doivent être également apportées pour "différentes sources"</p> |
| <p>122</p> | <p>34. La validation d'une méthode de détection basée sur une limite de détection (SDL) peut se concentrer sur la détectabilité. Pour chaque type de matrice représentative, une validation minimale devrait impliquer l'analyse d'un nombre recommandé d'au moins cinq échantillons dopés au niveau de la SDL estimée. Les échantillons et au moins cinq blancs de matrice de sources différentes (plus il y a de répliques d'une plus grande diversité meilleure est la validation) du groupe de produit avec un minimum de deux échantillons différents pour chaque catégorie de produit doivent être représentatifs de la portée prévue par le laboratoire. Des données de validation supplémentaires peuvent être collectées dans les données</p> | <p>P Modification proposée par la Colombie <i>Catégorie : TECHNIQUE</i> 34. La validation d'une méthode de détection basée sur une limite de détection (SDL) [<i>l'issue de l'acronyme en anglais</i>] peut se concentrer sur la détectabilité. Pour chaque type de matrice représentative, une validation minimale devrait impliquer l'analyse d'un nombre recommandé d'au moins cinq échantillons dopés au niveau de la SDL estimée. Les échantillons et au moins cinq blancs de matrice de sources différentes (plus il y a de répliques d'une plus grande diversité meilleure est la validation) du groupe de produit avec un minimum de deux échantillons différents pour chaque catégorie de produit doivent être représentatifs de la portée prévue par le laboratoire. Des données de validation supplémentaires peuvent être collectées dans les données AQC continues et la vérification des performances de la méthode au cours de</p> |

| | | |
|-------------------|--|--|
| | <p>AQC continues et la vérification des performances de la méthode au cours de l'analyse de routine. La SDL de la méthode de détection qualitative est le niveau le plus bas auquel un analyte a été détecté (ne répondant pas nécessairement aux critères d'identification MS) dans au moins 95 pour cent des échantillons (par exemple un taux acceptable de 5 pour cent de faux négatifs).</p> | <p>l'analyse de routine. La SDL de la méthode de détection qualitative est le niveau le plus bas auquel un analyte a été détecté (ne répondant pas nécessairement aux critères d'identification MS) dans au moins 95 pour cent des échantillons (par exemple un taux acceptable de 5 pour cent de faux négatifs).</p> |
| <p>125</p> | <p>36. Les exigences pour la récupération d'une gamme de résidus de pesticides différents en une extraction augmentent la possibilité de voir la sélectivité compromise en MRM par rapport à des méthodes monorésidu. Utiliser moins d'extraction sélective et des procédures de nettoyage devrait résulter en un matériau de matrice co-extrait plus grand dans l'extrait final. La nature et les quantités d'un tel matériau co-extrait peuvent varier sensiblement en fonction des particularités et de la méthode de l'échantillon individuel. C'est pourquoi, il est nécessaire d'être particulièrement soigneux lors de la fixation des critères concernant la précision et la justesse des MRM afin de garantir que la quantification ne sera affectée par l'interférence de composés chimiques.</p> | <p>P Modification proposée par l'Australie <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> 36. Les exigences pour la récupération d'une gamme de résidus de pesticides différents en une extraction augmentent la possibilité de voir la sélectivité compromise en MRM par rapport à des méthodes monorésidu. Utiliser moins d'extraction sélective et des procédures de nettoyage devrait résulter en un matériau de matrice co-extrait plus grand dans l'extrait final. La nature et les quantités d'un tel matériau co-extrait peuvent varier sensiblement en fonction de matrice la méthode de matrice, et les analytes d'intérêt. C'est pourquoi, il est nécessaire d'être particulièrement soigneux lors de la fixation des critères concernant la précision et la justesse des MRM afin de garantir que la quantification ne sera affectée par l'interférence de composés chimiques.</p> <p>Australie</p> |
| <p>126</p> | <p>37. En plus de la sélectivité d'une méthode, la capacité d'une méthode à fournir un résultat quantitatif fiable, doit être démontrée (par exemple justesse – voir F, page 7 et précision – voir G, page 7. Idéalement l'écart type relatif entre l'échantillon original et les échantillons sera de moins de 30 pour cent.</p> | <p>C Observation de l'IAEA <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> IAEA Para 37: Idéalement le SD devrait être inférieur à 30%. Est-ce qu'une référence à ceci pourrait être fournie?</p> <p>C Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> Union européenne Pour conformité avec le paragraphe 39 de ce document (Une moyenne de récupération acceptable à des fins d'exécution s'étale de 70-120 pour cent avec RSD ≤20%.)</p> <p>P Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> 37-37. En plus de la sélectivité d'une méthode, la capacité d'une méthode à fournir un résultat quantitatif fiable, doit être démontrée (par exemple justesse – voir F, page 7 et précision – voir G). Idéalement l'écart type relatif entre l' échantillon original et la concentration des des répétitions sera inférieur à 30-20 30-20 pour cent.</p> <p>Union européenne</p> |

| | | |
|-------------------|--|--|
| <p>127</p> | <p>38. Les critères d'acceptabilité pour une méthode analytique quantitative doivent être démontrés à la fois dans les phases initiales et permanentes de validation comme pouvant fournir des valeurs moyennes de récupération acceptables à chaque niveau de dopage. Pour validation, un minimum de cinq répliques est nécessaire (pour contrôler la récupération et la précision) au niveau LOQ ciblé ou limite de notification de la méthode, et au moins un niveau supplémentaire plus élevé, par exemple, 2-10x la LOQ ciblé ou la LMR. Si une méthode est utilisée pour un test de conformité (par ex. si un produit est conforme à une LMR (ou CXL) elle doit être à un des niveaux de dopage. Lorsque la définition du résidu inclut deux ou plus d'analytes, dix même si possible, la méthode doit être validée pour tous les analytes.</p> | <p>P Modification proposée par l'Australie <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> 38. Les critères d'acceptabilité pour une méthode analytique quantitative doivent être démontrés à la fois dans les phases initiales et permanentes de validation comme pouvant fournir des valeurs moyennes de récupération acceptables à chaque niveau de dopage. Pour validation, ii est recommandé qu' un minimum de cinq répliques est nécessaire essais de réplique soient exécutés (pour contrôler la récupération et la précision) au niveau LOQ ciblé ou limite de notification de la méthode, et au moins un niveau supplémentaire plus élevé, par exemple, 2-10x la LOQ ciblé ou la LMR. Si une méthode est utilisée pour un test de conformité (par ex. si un produit est conforme conforme à une LMR (ou CXL) elle) doit devrait doit être à un des niveaux de dopage. Lorsque la définition du résidu inclut deux ou plus d'analytes, dix même si possible, la méthode doit être validée pour tous les analytes.</p> <p>Australie</p> |
| <p>128</p> | <p>39. La précision d'une méthode peut être déterminée par l'analyse d'un matériau de référence certifié, par comparaison des résultats avec ceux obtenus en utilisant une autre méthode pour laquelle les paramètres de performance ont antérieurement été rigoureusement établis (généralement, une méthode ayant fait l'objet d'une étude en collaboration) ou par détermination de la récupération de l'analyte supplémenté dans un échantillon blanc connu. Une moyenne de récupération acceptable à des fins d'exécution s'étale de 70-120 pour cent avec RSD ≤20%. Dans certains cas (particulièrement avec MRM), des récupérations hors de cette gamme peuvent être acceptées, comme lorsque la récupération est faible mais constante (par exemple démontrant une bonne précision). Ceci est plus justifiable si la raison d'un biais systématiquement faible est bien établie par la chimie (par ex. la distribution connue d'un analyte entre les phases dans une étape de partition). Cependant, une méthode plus précise devrait être utilisée, si possible. En outre, des récupérations >120% peuvent seulement s'expliquer à travers un</p> | <p>P Modification proposée par la Thaïlande <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> 39. La précision d'une méthode peut être déterminée par l'analyse d'un matériau de référence certifié, par comparaison des résultats avec ceux obtenus en utilisant une autre méthode pour laquelle les paramètres de performance ont antérieurement été rigoureusement établis (généralement, une méthode ayant fait l'objet d'une étude en collaboration) ou par détermination de la récupération de l'analyte supplémenté dans un échantillon blanc connu. Une moyenne de récupération acceptable à des fins d'exécution s'étale de 70-120 pour cent avec RSD ≤20%. <u>Pour la concentration ≤ 0.01 mg/kg, une gamme de taux de récupération moyens acceptables allant de 60-120% avec une RSD ≤ 30%.</u> Dans certains cas (particulièrement avec MRM), des récupérations hors de cette gamme peuvent être acceptées, comme lorsque la récupération est faible mais constante (par exemple démontrant une bonne précision). Ceci est plus justifiable si la raison d'un biais systématiquement faible est bien établie par la chimie (par ex. la distribution connue d'un analyte entre les phases dans une étape de partition). Cependant, une méthode plus précise devrait être utilisée, si possible. En outre, des récupérations >120% peuvent seulement s'expliquer à travers un interférent positif ou biais dont il faudrait tenir compte.</p> <p>Thaïlande Nous reconnaissons que la teneur de la deuxième phrase (ligne 4- 5) de ce paragraphe</p> |

| | |
|--|---|
| interfèrent positif ou biais dont il faudrait tenir compte. | <p>(débutant avec Une moyenne de récupération acceptable ...) est similaire à la teneur du tableau 3 dans GL 40/1993: Directives sur les bonnes pratiques de laboratoire pour l'analyse des résidus de pesticides. Pour assurer la cohérence entre les documents Codex, nous aimerions proposer l'addition de cette phrase à lire comme suit;</p> <p>“ Une moyenne de récupération acceptable à des fins d'exécution s'étale de 70-120 pour cent avec RSD ≤20%.. Pour la concentration ≤ 0.01 mg/kg, une moyenne de récupération acceptable allant de 60-120% avec RSD ≤30%.”</p> |
| | <p>C Observation de la Chine Catégorie: <i>ÉDITORIALE</i></p> |
| | <p>Chine</p> <p>“ Une moyenne de récupération acceptable à des fins d'exécution s'étale de 70-120 pour cent avec RSD ≤20%“. Pour l'analyse des résidus, à des niveaux fortifiés différents, la gamme de RSD et de récupération peuvent varier, et peuvent avoir différentes exigences. Selon notre expérience ceci est très important dans l'analyse des résidus de pesticides. Ainsi des critères dans CAC GL 40 sur les paramètres de validation de la méthode sont recommandés.</p> |
| | <p>C Observation de l'IAEA Catégorie: <i>SUBSTANTIVE</i></p> <p>IAEA</p> <p>Para 39: Des précisions doivent être apportés pour indiquer que les termes « rigoureux » et « collectif » ne signifient pas la même chose. Il est également nécessaire d'examiner les échantillons récoltés. L'éventuel impact de l'emploi de normes internes doit être indiqué ; Egalement la formulation " Une moyenne de récupération acceptable à des fins d'exécution s'étale ..." semble normatif. Les méthodes avec récupération en dessous de cette gamme peuvent toujours être (avec une précision adéquate) acceptables à des fins d'exécution .</p> |
| <p>P Modification proposée (11) par l'Australie le 14 Nov 2016 5:02 AM Catégorie: <i>ÉDITORIALE</i></p> <p>39. La précision d'une méthode peut être déterminée par l'analyse d'un matériau de référence certifié, par comparaison des résultats avec ceux obtenus en utilisant une autre méthode pour laquelle les paramètres de performance ont antérieurement été rigoureusement établis (généralement, une méthode ayant fait l'objet d'une étude en collaboration) ou par détermination de la récupération de l'analyte supplémenté dans un échantillon blanc connu. Une moyenne de récupération acceptable à des fins d'exécution s'étale normalement de 70-120 pour cent avec RSD ≤20%. Dans certains cas (particulièrement avec MRM), des</p> | |

| | | |
|-----|--|---|
| | | <p>récupérations hors de cette gamme peuvent être acceptées, comme lorsque la récupération est faible mais constante (par exemple démontrant une bonne précision). Ceci est plus justifiable si la raison d'un biais systématiquement faible est bien établie par la chimie (par ex. la distribution connue d'un analyte entre les phases dans une étape de partition). Cependant, une méthode plus précise devrait être utilisée, si possible. En outre, des récupérations >120% peuvent seulement s'expliquer à travers un interférent positif ou biais dont il faudrait tenir compte.</p> |
| 129 | <p>40. L'analyse d'une matrice occasionnée pour soutenir la méthode de validation est encouragée. Pour l'interprétation des récupérations, il est nécessaire de reconnaître que l'analyte dopé dans un échantillon essai ne se comporte pas de la même manière que l'analyte biologiquement occasionné (résidu de pesticide). Dans de nombreux cas, la quantité extraite du résidu occasionné est inférieure au total des résidus occasionnés actuellement présents. Ceci peut être dû à des pertes au cours de l'extraction, à une liaison intercellulaire des résidus, à la présence de conjugués, ou à d'autres facteurs qui ne sont pas complètement représentés par les expériences de récupération en utilisant des matrices en blanc fortifiées par un analyte.</p> | <p>P Modification proposée par la Colombie <i>Catégorie : TRANSLATION</i> 40. L'analyse d'une matrice occasionnée ou accumulée-fortifiée pour soutenir la méthode de validation est encouragée. Pour l'interprétation des récupérations, il est nécessaire de reconnaître que l'analyte dopé dans un échantillon essai ne se comporte pas de la même manière que l'analyte biologiquement occasionné (résidu de pesticide). Dans de nombreux cas, la quantité extraite du résidu occasionné est inférieure au total des résidus occasionnés actuellement présents. Ceci peut être dû à des pertes au cours de l'extraction, à une liaison intercellulaire des résidus, à la présence de conjugués, ou à d'autres facteurs qui ne sont pas complètement représentés par les expériences de récupération en utilisant des matrices en blanc fortifiées par un analyte.</p> <p>Colombie (28 Fév 2017 9h17)</p> |
| 131 | <p>En général, les données pour les résidus ne doivent pas être ajustées pour la récupération lorsque la récupération moyenne se situe entre 70 et 120 pour cent. Les corrections de récupération doivent être conformes à l'orientation fournie par CAC/GL 37-2001 [7]. Il est de la plus grande importance que toutes les données, lorsqu'elles sont rapportées (a) indiquent clairement si des corrections de récupération ont été effectuées ou non et (b) incluent la quantité correspondant à la correction et la méthode par laquelle elle a été calculée, si une correction de la récupération a été effectuée. Ceci permettra d'obtenir des jeux de données directement comparables. Les fonctions de correction doivent être établies sur</p> | <p>C Observation de la Chine <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> Chine "Une moyenne de récupération acceptable à des fins d'exécution s'étale de 70-120 pour cent avec RSD ≤20%". Pour l'analyse des résidus, à des niveaux fortifiés différents, la gamme de RSD et de récupération peuvent varier, et peuvent avoir différentes exigences. Selon notre expérience ceci est très important dans l'analyse des résidus de pesticides. Ainsi des critères dans CAC GL 40 sur les paramètres de validation de la méthode sont recommandés</p> <p>P Modification proposée par l'Australie <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> 42. En général, les données pour les résidus ne doivent pas être ajustées pour la récupération lorsque la récupération moyenne se situe entre 70 et 120 pour cent. Les corrections de récupération doivent être conformes à l'orientation fournie par CAC/GL 37-2001 [7]. Il est Ceci permettra</p> |

| | | |
|-------------------|--|---|
| | <p>la base de l'examen des statistiques appropriées, documentées, archivées et disponibles pour le client.</p> | <p><u>d'encourager la comparabilité directe des ensembles de données. Les fonctions de correction doivent être établies sur la base de considérations statistiques appropriées, documentées, archivées et disponibles pour le client.</u> -plus grande importance que toutes les données, lorsqu'elles sont rapportées (a) indiquent clairement si des corrections de récupération ont été effectuées ou non et (b) incluent la quantité correspondant à la correction et la méthode par laquelle elle a été calculée, si une correction de la récupération a été effectuée. Ceci permettra d'obtenir des jeux de données directement comparables. Les fonctions de correction doivent être établies sur la base de l'examen des statistiques appropriées, documentées, archivées et disponibles pour le client</p> |
| | | <p>Australie</p> |
| | | <p>C Observation de la Nouvelle-Zélande Catégorie: <i>TECHNIQUE</i></p> |
| | | <p>Nouvelle-Zélande Dans la première phrase comment la récupération moyenne peut être évaluée s'il n'existe pas de courbe de récupération?</p> |
| <p>135</p> | <p>44. De loin, les erreurs flagrantes (les fausses erreurs durant la préparation de l'échantillon) sont la source principale d'erreurs d'identification dans les méthodes fondées sur la spectrométrie de masse (SM). C'est pourquoi toutes les actions réglementaires coercitives (au-dessus d'une LMR ou pour celles sans LMR pour ce produit) demandent une confirmation du résultat via une réextraction d'une réplique, portion d'essai de l'échantillon original et une nouvelle analyse, utilisant de façon idéale différents produits chimiques pour la préparation de l'échantillon et/ou analyse différente.</p> | <p>C Observation de l'IAEA Catégorie: <i>SUBSTANTIVE</i></p> <p>IAEA Para 44: La formulation " une nouvelle analyse, utilisant de façon idéale différents produits chimiques" doit être supprimée ou reformulée. Semble prescriptif à l'analyste et aux autorités</p> |
| <p>136</p> | <p>45. La sélectivité est primordiale pour les méthodes d'identification. La méthode doit être suffisamment sélective pour fournir une identification sans ambiguïté. La SM couplée à une méthode de séparation chromatographique est une combinaison très puissante pour l'identification d'un analyte dans un extrait d'échantillon. Cette méthode fournit des informations sur la structure de l'analyte qui ne peuvent être obtenue avec la seule chromatographie. Les outils CG-SM et CL-SM (balayage complet, mode ion sélectionné, haute résolution, tandem MS/MS,</p> | <p>C Observation de l'IAEA Catégorie: <i>TECHNIQUE</i></p> <p>IAEA Para 45: la sélectivité semble prescrire MS uniquement ici</p> |

| | | |
|--|---|---|
| | systèmes hybrides parmi d'autres techniques de pointe) fournissent de nombreux paramètres mesurables tels que les temps de rétention, formes des pics chromatographiques, intensités ioniques, abondances/ratios relatifs, exactitudes de masse et autres aspects utiles contribuant à l'identification de l'analyte. | |
| 139 | 47. Les pratiques actuelles dans l'analyse qualitative (et quantitative) des résidus de pesticides impliquent communément la chromatographie + la détection d'ions sélectionnés (SIM) ou les techniques SM/SM. La spectrométrie de masse à spectre total (balayage complet. ou « time-of-flight ») SM est également un outil acceptable qui utilise les facteurs appariés de la bibliothèque spectrale et/ou l'abondance relative des ions principaux au sein du spectre total. Le dernier cas peut être traité en tant que ratios d'ions dans les critères indiqués ci-dessous en utilisant au moins trois ions. Dans le premier cas, les facteurs appariés devraient être de ≥ 900 ($\geq 90\%$ de correspondance) pour des objectifs réglementaires et le spectre de bibliothèque de référence devrait être obtenu à partir des étalons de pureté élevée de soustraction de fond sur le même instrument en utilisant des conditions similaires à celles dans l'analyse de l'échantillon. Il faut répondre aux critères d'identification suivants : | C Observation de la Chine <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> |
| | | Chine Ligne3, à propos des " facteurs appariés": nous avons recommandé de donner une définition de ce terme et elle peut être différente pour différentes stations de travail de différentes entreprises. Pour sin, la base de données peut utiliser NIST peut utiliser 0-999 en tant qu'indicateur et ChemStation Agilent peut donner des pourcentages. |
| | | C Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> Union européenne Supprimer les parenthèses. Le balayage complet est suffisamment clair. En outre, un balayage complet et temps de vol se réfèrent à différentes choses (mode d'acquisition et analyseur) et il est possible de travailler dans un balayage complet en utilisant un temps de vol aux instruments mais également un simple quadripôle ou orbitrap. Les facteurs appariés dépendent du logiciel spécifique utilisé, donc ce n'est pas correct d'utiliser le même seuil pour eux tous. En outre, il n'est pas clair si la base scientifique s'applique. |
| P Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> 47. Les pratiques actuelles dans l'analyse qualitative (et quantitative) et quantitative des résidus de pesticides impliquent communément la chromatographie + la détection d'ions sélectionnés (SIM) ou les techniques SM/SM. La spectrométrie de masse à spectre total (balayage complet. ou « time of-flight ») SM est également un outil acceptable qui utilise les facteurs appariés de la bibliothèque spectrale et/ou l'abondance relative des ions principaux au sein du spectre total. Le dernier cas peut être traité en tant que ratios d'ions dans les critères indiqués ci-dessous en utilisant au moins trois ions. Dans le premier cas, les facteurs appariés devraient être de ($\geq 90\%$ 90% de correspondance) pour des objectifs réglementaires et le spectre de bibliothèque de référence devrait être obtenu à partir des étalons de pureté élevée de soustraction de fond sur le même instrument en utilisant des conditions similaires | | |

| | | | |
|------------|--|----------|--|
| | | | à celles dans l'analyse de l'échantillon. Il faut répondre aux critères d'identification suivants : |
| | | | Union européenne |
| 140 | a. Les valeurs de référence du temps de rétention de l'analyte doivent être déterminées à partir d'étalons types de concentration élevée analysés contemporanément (dans le même lot) dans des solutions à base de solvant (des étalons types correspondant à la matrice peuvent être utilisés s'il est connu qu'aucune interférence n'est présente). | C | Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> |
| | | | Union européenne Il est préférable de déterminer les valeurs de référence dans la même matrice ou du même groupe de produits que des échantillons à analyser. |
| | | P | Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> a-a. Les valeurs de référence du temps de rétention de l'analyte doivent être déterminées à partir d'étalons types de concentration élevée analysés contemporanément (dans le même lot) des étalons types correspondant à la matrice dans des solutions à base de solvant (des étalons types correspondant à la matrice peuvent être utilisés s'il est connu qu'aucune interférence n'est présente) présente sinon en utilisant des solutions à base de solvant. |
| | | | Union européenne |
| | | P | Modification proposée par l'Australie <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> a. Les valeurs de référence du temps de rétention de l'analyte doivent devraient être déterminées à partir d'étalons types de concentration élevée analysés contemporanément (dans le même lot) dans des solutions à base de solvant (des étalons types correspondant à la matrice peuvent être utilisés s'il est connu qu'aucune interférence n'est présente). |
| | | | Australie |
| 141 | b. Les valeurs de référence des ratios d'ions doivent être fixées de la même façon que dans la section 47a. Les différents ions utilisés pour l'identification doivent coéluer et avoir des formes de pics similaires; l'ion provenant de l'étalon type avec l'intensité moyenne plus élevée doit être utilisé en tant que dénominateur dans le ratio d'ion exprimé en pourcentage (en raison des fluctuations du signal, effets de matrice etc. les ratios d'ions atteignant jusqu'à 30 pour cent sont acceptables avant que les ions soient inversés pour établir le ratio d'ion. | C | Observation de la Chine <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> |
| | | | Chine "30%" n'est pas indiqué clairement, et quelle est la base pour l'établissement de cette valeur, une littérature de qualité doit être notifiée. |
| 142 | c. Le rapport signal/bruit pour les pics mesurés doit être supérieur à 3 et/ou le signal doit dépasser le niveau d'intensité du seuil lorsqu'il est comparé au signal d'un étalon type approprié ou un contrôle | P | Modification proposée par l'Australie <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> c. Le rapport signal/bruit pour les pics mesurés doit être supérieur à 3 et/ou le signal doit devrait dépasser le niveau d'intensité du seuil lorsqu'il est comparé au signal d'un étalon |

| | | | |
|---------------------|--|----------|--|
| | comprenant le niveau concerné. | | type approprié ou un contrôle comprenant le niveau concerné |
| | | | Australie |
| 144 | Tous les réactifs et les blancs de matrice doivent être exempts de transfert, de contamination et/ou d'interférence dépassant la LOQ de 20 pour cent | C | Observation de l'IAEA <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> |
| | | | IAEA Nombre (e) para 47: nécessite d'être précisé (et/ou interférence dépassant la LOQ de 20%) |
| 144 | e. Tous les réactifs et les blancs de matrice doivent être exempts de transfert, de contamination et/ou d'interférence dépassant la LOQ de 20 pour cent. | C | Observation de la Colombie <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> |
| | | | Comprend f textuel. L'emploi des ions avec une masse (M/Z) (rapport masse/charge) (supérieur à 100) est recommandé puisque les ions avec un (M/Z) tend à être moins sélectif |
| 145 | 48. Le temps de rétention minimal acceptable pour le (les) analyte(s) doit être d'au moins deux fois le temps de rétention correspondant au volume vide de la colonne. Le temps de rétention de l'analyte dans l'extrait doit correspondre à celui de la valeur de référence (47a.) dans +/- 0,2 minutes ou 0,2 pour cent du temps de rétention relatif, à la fois pour la chromatographie gazeuse et la chromatographie liquide. | C | Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> |
| | | | Union européenne Pour une meilleure harmonisation avec SANTE/11945/2015 et performance des nouveaux instruments LC et GC. |
| | | P | Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> 48. Le temps de rétention minimal acceptable pour le (les) analyte(s) doit être d'au moins deux fois le temps de rétention correspondant au volume vide de la colonne. Le temps de rétention de l'analyte dans l'extrait doit correspondre à celui de la valeur de référence (47a.) dans +/- 0,2 minutes ou 0,2 pour cent du temps de rétention relatif, à la fois pour chromatographie gazeuse et la chromatographie liquide chromatographie chromatographie (de préférence ±0.1 min si possible). |
| | | | Union européenne (16 Jan 2017 4:21 PM) |
| 145 | 48. Le temps de rétention minimal acceptable pour le (les) analyte(s) doit être d'au moins deux fois le temps de rétention correspondant au volume vide de la colonne. Le temps de rétention de l'analyte dans l'extrait doit correspondre à celui de la valeur de référence (47a.) dans +/- 0,2 minutes ou 0,2 pour cent du temps de rétention relatif, à la fois pour la chromatographie gazeuse et la chromatographie liquide. | C | Observation de la Colombie <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> |
| | | | Colombie La référence au temps de rétention minimal acceptable pour les analytes doivent être précisés. |
| | | P | 48. Le temps de rétention minimal acceptable pour le (les) analyte(s) doit être d'au moins deux fois le temps de rétention correspondant au volume vide mort de la colonne. Le temps de rétention de l'analyte dans l'extrait doit correspondre à celui de la valeur de référence (47a.) dans +/- 0,2 minutes ou 0,2 pour cent du temps de rétention relatif, à la fois pour la chromatographie gazeuse et la chromatographie liquide. |
| | | | Colombie |
| 148 | 50. Si l'analyse initiale ne donne pas lieu à une identification sans équivoque, ou si elle ne répond pas aux exigences pour une analyse quantitative, une analyse de confirmation est nécessaire. Ceci peut impliquer une nouvelle | C | Observation de l'IAEA <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> |
| | | | IAEA Par. 51: Des précisions doivent être également apportées sur " une analyse de confirmation ou une autre portion de test est toujours nécessaire". Est-ce une référence à une autre |

| | | | |
|------------|---|----------|---|
| | analyse de l'extrait ou de l'échantillon. Pour les cas où une CXL/LMR est dépassée, une analyse de confirmation ou une autre portion de test est nécessaire. Pour des combinaisons inhabituelles pesticide/matrice, il est également recommandé de faire une analyse de confirmation | | portion des mêmes échantillons ? |
| 149 | 51. Si la méthode de confirmation initiale n'est pas basée sur une technique SM, les méthodes de confirmation doivent impliquer une identification d'analyte à partir d'une SM. Qui plus est, les méthodes de confirmation doivent utiliser des approches indépendantes fondées sur mécanismes chimiques différents (tels que séparation LC et GC). Dans certains cas, une confirmation par des laboratoires indépendants peut être appropriée. Des exemples des techniques analytiques pouvant convenir pour répondre aux critères de confirmation des méthodes analytiques sont résumées au Tableau 2. | C | Observation de l'IAEA <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> IAEA Para 51: " Dans certains cas" a besoin d'être reformulé. On suppose également que MS est la solution ou la seule ; La technologie ne devrait pas être le vecteur |
| | | C | Observation de l'IAEA <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> IAEA Para 51: une typo sur " des approches indépendantes " |
| 150 | Table 1. Critères d'identification pour différentes techniques SM | C | Observation de la Nouvelle-Zélande <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> Nouvelle-Zélande La Nouvelle Zélande considère que le Tableau 1 devrait être conforme à 2002/657/EC: Décision de la Commission du 12 Aout 2002 implantant une directive du Conseil 96/23/EC concernant la performance des méthodes analytiques et l'interprétation des résultats, ou il devrait y avoir au moins une discussion sur la raison pour laquelle ils s'écartent de la directive largement acceptée. |
| 150 | Table 1. Critères d'identification pour différentes techniques SM | C | Observation de la Colombie <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> Colombie Les lettres d et f doivent être placées |
| 199 | d) ≤ 10 ppm | P | Modification proposée par le Canada <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> d) exactitude de la masse ≤ 5 10 ppm Canada |
| | | C | Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> Union européenne Nouveaux instruments HRMS ont généralement des erreurs de masse <5 ppm dans MS2. |
| | | P | Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> |

| | | | |
|---------------------|--|----------|--|
| | | | d) ≤ 10 ppm |
| | | | Union européenne |
| 201 | F Si la précision du précurseur de masse est inférieure à 5ppm et la précision de la masse de l'ion produit est inférieure à 10 ppm, les tolérances ratio ion sont optimales | C | Observation du Canada <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> Canada Justification: Changements dans le tableau 1 note de bas de page d) et f) fournit des critères, ce qui permet d'utiliser soit a précision de la masse ou taux d'ion pour identification. |
| | | P | Modification proposée par le Canada <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> f) Si la précision de la précurseur -masse est inférieure à 5 ppm à la fois du précurseur et le son ion produit mprécision de la masse est inférieur supérieur à 10 ppm 5ppm , l' identification devrait être fondée sur le ratio d' ion les tolérances ratio ion sont optimales " |
| | | | Canada |
| 215 | Dérivatisation | C | Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> Union européenne La dérivatisation n'est pas une méthode de détection. |
| | | P | Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie: SUBSTANTIVE</i> Derivatisation |
| | | | Union européenne |
| 217 | CL-immunogramme | C | Observation de l'Union européenne <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> Union européenne Immunogramme est le résultat, pas la méthode de détection. |
| | | P | Modification proposée par l'Union européenne <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> LC-immunogramme LC-immunoaffinité |
| | | | Union européenne |
| 222 | | C | Observation de la Chine <i>Catégorie: ÉDITORIALE</i> Chine Les termes suivants n'étaient pas cités dans le texte: "contrôle de qualité analytique, méthode à catégories multiples, transformation de l'échantillon". Des citations correctes peuvent être ajoutées conformément. |
| 223 | DÉFINITIONS | P | Modification proposée par l'Inde <i>Catégorie: TECHNIQUE</i> DÉFINITIONS <u>Veillez ajouter les définitions suivantes</u> <u>Métabolite: Élément d'un résidu de pesticides apparaissant dans un produit du fait d'une transformation biotique (métabolisme) d'un pesticide dans un système biologique (par ex. plante, animal)</u> <u>Produit de dégradation: Élément d'un</u> |

| | | |
|-------------------|--|--|
| | | <p><u>résidu de pesticides apparaissant dans un produit du fait d'une transformation abiotique du pesticide dans/sur la plante, animal (par ex. impact de la chaleur, lumière, humidité, changement pH etc.)</u></p> |
| | | <p>Inde</p> |
| | | <p>C Observation de l'IAEA Catégorie: <i>ÉDITORIALE</i></p> |
| | | <p>IAEA Est-ce qu'une liste d'acronymes a été ajoutée? Par ex pour saisir SIM, TOF, Q-TOF etc.? Si SDL est examiné, alors peut-être LOD devrait aussi être mentionné et défini.</p> |
| <p>243</p> | <p>Matrice: Le matériau ou l'élément échantillonné pour des études de résidus de pesticides</p> | <p>C Observation de Haïti Catégorie: <i>ÉDITORIALE</i></p> |

[1]PROJET DE DIRECTIVES SUR LES CRITÈRES DE PERFORMANCE SPÉCIFIQUES POUR LES MÉTHODES D'ANALYSE VISANT À DÉTERMINER LES RÉSIDUS DE PESTICIDES DANS LES ALIMENTS

[2](À l'étape 6)

[3]TABLE DES MATIÈRES:

| | |
|---|---------------|
| [4] | [5]Paragrapes |
| [6]Objectif | [7]1-3 |
| [8]Principes pour la sélection et la validation des méthodes | [9]4-10 |
| A. [10] Définir l'objectif de la méthode et le champ d'application | [11]4-7 |
| [12] B. Compléter d'autres directives de la Commission du Codex Alimentarius | [13]8-9 |
| [14] C. Validation de la méthode | [15]10 |
| [16]Paramètres de performance pour les méthodes analytiques | [17]11-31 |
| A. [18]Applicabilité | [19]12 |
| B. [20]Sélectivité: | [21]13-14 |
| C. [22]Étalonnage | [23]15-16 |
| D. [24]Linéarité et interception | [25]17-18 |
| E. [26]Effets de matrice | [27]19 |
| F. [28]Justesse et récupération | [29]20-21 |
| G. [30]Précision | [31]22-25 |
| H. [32]Limite de quantification | [33]26 |
| I. [34]Gamme analytique | [35]27 |
| J. [36]Robustesse | [37]28-29 |
| K. [38]Mesure de l'incertitude | [39]30-31 |
| [40]Critères d'acceptabilité de performance des méthodes de détection | [41]32-34 |
| [42]Critères d'acceptabilité de performance des méthodes quantitatives | [43]35-43 |
| [44]Critères d'acceptabilité de performance des méthodes pour l'identification et la confirmation de l'analyte. | [45]44-51 |
| A. [46] Identification par spectrométrie de masse | [47]46-49 |
| B. [48]Confirmation | [49]50-51 |
| [50]Tableaux | [51] |
| [52]Définitions | [53]Annexe |

[54]OBJECTIF

1. [55]L'objectif de ce document d'orientation est de définir et de décrire les critères de performance que devraient observer les méthodes d'analyse de résidus de pesticides dans les aliments. Ce document traite des caractéristiques/paramètres dont devraient disposer les méthodes analytiques afin de fournir un niveau de confiance scientifique acceptable dans la méthode analytique qui convient à l'emploi visé et pour évaluer de façon fiable les résidus de pesticide, soit pour des programmes nationaux de surveillance soit pour le commerce international.
2. [56]Le présent document est applicable à la fois aux méthodes mono-résidu, et aux méthodes multi-résidus (MRM) pour l'analyse des composés cibles dans tous les produits alimentaires, y compris les résidus de pesticides parents et/ou leur métabolites et produits de dégradation dans les produits alimentaires, selon la définition d'un résidu.
- [57]3. Cette orientation couvre les analyses qualitative et quantitative, chacune requérant des performances spécifiques différentes de la méthode. Les critères de performance d'acceptabilité pour une identification d'analyte et une confirmation sont également abordés.

[58]PRINCIPES POUR LA SÉLECTION ET LA VALIDATION DES MÉTHODES**[59]Définition de l'objectif de la méthode et du champ d'application**

4. [60]L'objectif recherché d'une méthode est généralement décrit dans un exposé sur le champ d'application qui définit les analytes (résidus), les matrices et la gamme de concentration. Il explique aussi si la méthode a pour objectif de faire une détection, une quantification, une identification et/ou une confirmation des résultats.
5. [61]Dans les demandes réglementaires, la limite maximale de résidu (LMR) est exprimée en termes de « définition du résidu », ce qui peut inclure un composé parent, un métabolite majeur, une somme de parents et/ou métabolites, ou une réaction de produit formée à partir des résidus pendant l'analyse. Les méthodes analytiques des résidus doivent être capables de mesurer tous les éléments de la définition du résidu.
6. [62]*L'aptitude aux fins recherchées* est la mesure à laquelle une méthode est conforme aux besoins de l'utilisateur final et répond aux critères (objectifs de qualité des données) convenus entre le laboratoire et l'utilisateur final (ou client) des données dans les limites des contraintes techniques et budgétaires. Les critères d'*aptitude aux fins recherchées* pourraient être fondés sur certaines des caractéristiques décrites dans le présent document mais qui seront finalement exprimées en termes d'incertitude acceptable combinée¹
7. [64]La sélection des méthodes sur les analytes et l'aptitude aux fins recherchées des analyses²

[66]B. Compléter d'autres directives de la Commission du Codex Alimentarius

8. [67]La Commission du Codex Alimentarius (CAC) a publié une directive³ pour les laboratoires impliqués dans l'analyse des produits alimentaires destinés à l'importation/exportation, qui recommande que lesdits laboratoires doivent:
 - a. [69]Utiliser des procédures internes de contrôle de qualité telles que celles décrites dans « Directives harmonisées pour le contrôle de qualité interne dans les laboratoires d'analyse de produits chimiques »;
 - b. [70]Participer à des programmes d'essais d'aptitude adaptés pour l'analyse des produits alimentaires qui soient conformes aux exigences établies dans « le protocole international harmonisé pour les essais d'aptitude des laboratoires d'analyse (chimique) » et;
 - c. [71]Si disponibles, utiliser des méthodes qui ont été validées conformément aux principes fournis par la CAC.
9. [72]Les méthodes analytiques doivent être utilisées dans le cadre du Système de gestion de

[63]¹ IUPAC directives harmonisées pour la validation des méthodes d'analyse pour un seul laboratoire, Pure & Appl. Chem., 74(5), 2002; 835-855

[65]² Document d'orientation de l'OCDE, ENV/JM/MOMO92007)17 sur les méthodes d'analyse des résidus de pesticides.

[68]³ Directive pour l'évaluation des compétences des laboratoires d'essais impliqués dans le contrôle des produits alimentaires destinés à l'importation et à l'exportation, [CAC/GL 27-1997](#)

la qualité en laboratoire⁴ approuvé, accepté et reconnu internationalement, suivant une norme telle que ISO/IEC 17025 (ou la dernière version), pour être cohérent avec les principes présentés dans le document pour l'évaluation de la qualité (QA) et le contrôle de qualité (QC) mentionnés ci-dessus. La performance en cours doit être suivie par le Système de gestion de la qualité en place dans le laboratoire.

[74]C. Validation de la méthode

10. [75]Le processus de validation d'une méthode a pour objectif de démontrer qu'une méthode convient à l'usage. Ceci signifie que pour un essai réalisé par un analyste formé à cet effet utilisant l'équipement et les matériaux spécifiés, et suivant exactement le protocole de la méthode, des résultats fiables et cohérents peuvent être obtenus dans les limites statistiques spécifiés pour l'analyse d'un échantillon. La validation doit démontrer l'identité et la concentration de l'analyte, en tenant compte des effets de matrice, fournir une caractérisation statistique des résultats de récupération et indiquer si les taux de faux positifs et négatifs sont acceptables. Lorsque le protocole de la méthode est suivi en utilisant les étalons d'analyse appropriés, des résultats dans les limites de performance établies devraient être obtenus sur le même échantillon de matériau ou équivalent par un analyste professionnel dans tout laboratoire ayant de l'expérience dans la détection des résidus. Pour garantir que la validation de la méthode reste appropriée dans le temps, la méthode doit continuellement être évaluée au moyen d'un contrôle de compétence de routine et d'un contrôle de qualité continu des données (par ex. comprenant le taux de récupération).

[76]PARAMÈTRES DE PERFORMANCE POUR LES MÉTHODES ANALYTIQUES

11. [77]Les exigences générales relatives aux caractéristiques de performance individuelle pour une méthode sont résumées ci-dessous^{1,5}

[79]A. Applicabilité

12. [80]Après validation, la documentation sur la méthode devrait fournir, outre les spécifications de performance (objectifs de qualité des données), l'information suivante:
- [81]l'identité des analytes, y compris les isomères, les métabolites et autres composants là où approprié (par ex. endosulfane, I&II, spinosyne A&D);
 - [82]la gamme de concentration couverte par la validation (par exemple « 0,01–10mg/kg »);
 - [83]la gamme des matrices d'échantillons couverte par la validation (par exemple « cucurbitacées, légumes-racines, agrumes, etc. »)
 - [84]le protocole décrivant l'équipement, les réactifs, la procédure détaillée étape par étape (y compris la variation permise, par exemple « chaleur à $100 \pm 5^\circ\text{C}$ pour 30 ± 5 min »), les procédures d'étalonnage et de qualité ainsi que les précautions spéciales exigées en matière de sécurité; et l'application prévue et les exigences critiques relatives à l'incertitude;
 - [85]et, si nécessaire, un résultat quantitatif devrait être indiqué accompagné de l'incertitude élargie de la mesure (MU):

[86]B. Sélectivité

13. [87]De façon idéale, la sélectivité devrait être évaluée pour démontrer qu'il n'y a aucune interférence pouvant affecter négativement l'analyse. Il n'est pas pratiqué de tester la méthode pour chaque interférent potentiel mais il est recommandé de contrôler les interférences communes en analysant un blanc de réactif dans chaque lot d'échantillons et de réactif. Les concentrations de fond des plastifiants, fuites de septum, produits de nettoyage, impuretés de réactif, de la contamination de laboratoire, des transferts, etc. tendent à apparaître dans les blancs de réactif et doivent être reconnus par l'analyste lorsqu'ils surviennent. Également, les interférences d'analyte à analyte doivent être identifiées en contrôlant les analytes individuels dans des solutions étalons mélangées. Les interférences de matrice sont évaluées par l'analyse des échantillons connus pour être

[74]⁴ [Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'essais et d'étalonnage](#), ISO/IEC 17025

[79]⁵ Directive harmonisée de l'OCDE pour une validation de laboratoire unique de méthode de guidage analytique quantitative utilisée dans un soutien d'exigences en matière de données de la pré et post homologation pour la protection des cultures et des produits biocides ENV/JM/MOMO(2014)20

exempts d'analytes.

14. [88]En règle générale, la sélectivité devrait être telle que toute interférence n'ait aucune conséquence. Le test ultime de sélectivité implique les taux de faux positifs et de faux négatifs dans les analyses. Pour estimer de façon minimale les taux de faux positifs et négatifs pendant la validation de la méthode, un nombre adéquat (suggéré >5 pour chacun des différents blancs de matrice (ne provenant pas de la même source) devrait être analysé ainsi que des matrices dopées au niveau de notification de l'analyte. Les validations des méthodes d'identification (analyses présence/absence) sont traitées aux paragraphes 32 à 34.

[89]C. Étalonnage

15. [90]À l'exception des erreurs flagrantes (aussi connues en tant que « fausses » erreurs) dans la préparation des matériaux d'étalonnage, les erreurs d'étalonnage constituent généralement (mais pas toujours) un élément mineur de l'incertitude totale, et peuvent en général être subsumées sans danger dans d'autres catégories. Par exemple, les erreurs aléatoires résultant de l'étalonnage font partie de l'incertitude, alors que les erreurs systématiques provoquent des biais analytiques, les deux sont évalués comme un ensemble durant la validation et un contrôle de la qualité continu. Néanmoins, il existe plusieurs caractéristiques d'étalonnage qu'il est utile de connaître au début de la méthode de validation, parce qu'elles affectent l'optimisation du protocole final. Par exemple, on devrait savoir à l'avance si l'étalonnage est linéaire ou quadratique, passe par l'origine et est affecté par la matrice d'échantillon ou non. Les directives décrites dans le présent document se rapportent davantage à la validation, qui peut être plus détaillée que l'étalonnage entrepris au cours d'une analyse de routine.
16. [91]Des mesures de reproduction sont nécessaires pour fournir une estimation empirique de l'incertitude. Les procédures de calibrations suivantes sont recommandées pour la méthode de validation initiale:
 - a. [92]des dosages répétés à au moins cinq concentrations devraient être effectués;
 - b. [93]les étalons types doivent être uniformément espacés dans la gamme de concentration recherchée et la gamme d'étalonnage devrait comporter la gamme de concentration complète susceptible d'être observée.
 - c. [94]les étalons types doivent être dispersés sur toute la séquence ou comporter le début et la fin de la série pour démontrer que l'intégrité de l'étalonnage est maintenue sur la séquence complète. et l'adéquation de la fonction d'étalonnage doit être tracée et inspectée visuellement et/ou pour le calcul des résidus (les différences entre les concentrations actuelles et calculées des normes), évitant une dépendance excessive sur les coefficients de corrélation. Si des résidus individuels dévient de plus de $\pm 20\%$, des examens statistiques des aberrations devraient être effectuées, éventuellement en ré-analysant la séquence si les critères de contrôle de la qualité ne sont pas respectés:

[95]D. Linéarité et interception

17. [96]La linéarité peut être testée en examinant le tracé des résidus produit par la régression linéaire des réactions sur les concentrations dans un étalonnage approprié. Toute courbe suggère un manque de compatibilité dû à une fonction d'étalonnage non linéaire. Dans un tel cas, une autre fonction, telle que la fonction quadratique doit être testée et appliquée en utilisant au moins cinq niveaux de concentrations. Malgré son usage actuellement largement répandu en tant qu'indication de qualité de compatibilité, le coefficient de détermination (R^2) peut être trompeur parce qu'il donne une plus grande importance aux normes avec des concentrations élevées. Dans ce cas, un facteur de pondération tel que $1/x$ ou $1/x^2$ devrait être envisagé.
18. [97]En général, l'utilisation d'une régression linéaire pondérée ou d'une fonction quadratique pondérée est recommandée plutôt qu'une régression linéaire pour la partie inférieure par milliard ($\mu\text{g}/\text{kg}$) de détermination de concentration. La valeur de l'interception devrait être proche de zéro (p.ex. <20% de l'étalon types le plus faible) pour diminuer les erreurs dans le calcul des concentrations de résidus à des niveaux faibles.

[98]E. Effets de matrice

19. [99]L'étalonnage correspondant à la matrice est généralement utilisé pour compenser les effets de matrice. Des extraits de blanc de matrice, de préférence du même type que

l'échantillon, doivent être utilisés pour l'échantillonnage. Une autre approche pratique pour compenser les effets de matrice dans l'analyse par chromatographie gazeuse (CG) est l'usage de composés chimiques (analyte de protection) qui sont ajoutés à la fois aux extraits d'échantillons et aux solutions d'étalon afin de maximiser (idéalement) autant la réaction des pesticides dans les étalons solvants et les extraits d'échantillon. D'autres moyens de compenser les effets de matrice impliquent l'usage d'adjonction d'étalons, isotopiquement marqués étalons internes (IS), ou analogues chimiques. Toutefois, ces approches ne sont généralement pas pratiques pour les MRM parce qu'il y a trop de résidus dans les différentes matrices à des niveaux différents pour concevoir des procédures de routine et qu'il manque des étalons isotopiquement marqués pour autant d'analytes. Si l'étalonnage par solvant uniquement est utilisé, une mesure des effets de matrice devrait être effectuée afin de démontrer l'équivalence des résultats en comparant les réponses des étalons correspondant à la matrice avec les étalons par solvant uniquement.

[100]F. Justesse et récupération

20. [101]La justesse est l'accord le plus proche entre un résultat de test et la valeur de référence acceptée de la propriété mesurée. La justesse est établie quantitativement en terme de « biais », plus le biais est faible, plus grande est la justesse. Le biais est typiquement déterminé en comparant la réaction de la méthode à un matériau de référence certifié (si disponible) dont la valeur connue est assignée au matériau. Le testage multi laboratoire est recommandé idéalement. Lorsque l'incertitude dans la valeur de référence n'est pas négligeable, l'évaluation des résultats doit tenir compte de l'incertitude du matériau de référence ainsi que de la variabilité statistique à partir de l'analyse du matériau de référence. En l'absence de matériaux de référence certifiés, les directives recommandent l'emploi d'un matériau de référence qui est bien caractérisé aux fins de l'étude de validation.^{1,5}
21. [102]La récupération fait référence à la proportion de l'analyte déterminée dans le résultat final, par rapport au montant ajouté (généralement à un blanc d'échantillon) immédiatement avant l'extraction, généralement exprimée en tant que pourcentage. Des erreurs dans les mesures conduiront à des chiffres de récupération biaisés qui dévieront de la récupération réelle dans l'extrait final. La récupération de routine concerne la (les) détermination(s) réalisée(s) dans les pointes de contrôle de qualité dans l'analyse de chaque lot d'échantillon.

[103]G. Précision

22. [104]La précision est la proximité de l'accord entre des résultats d'essais (répétés) indépendants obtenus dans les conditions stipulées. Elle est généralement spécifiée en termes d'écart type (SD) et d'écart type relatif (RSD), aussi connue en tant que coefficient de variation (CV). La distinction entre la précision et le biais dépend du niveau auquel le système analytique est considéré. Donc du point de vue d'une simple détermination, tout écart affectant l'étalon utilisé dans l'analyse sera considéré comme un biais. Du point de vue de l'analyste révisant le travail d'une année, le biais analytique sera différent chaque jour et agira comme une variable aléatoire avec une précision associée intégrant toute condition stipulée pour l'estimation de cette précision.
23. [105]Pour une validation de laboratoire unique, deux types d'ensembles de conditions en matière de précision sont importants: (a) La répétabilité, la variabilité des mesures dans la même séquence analytique, et (b) la reproductibilité au sein du laboratoire, c'est-à-dire la variabilité des résultats dans des jeux d'échantillons multiples. Il importe que les valeurs de précision soient représentatives des conditions d'essai probables. D'abord, la variation des conditions entre les séries d'essai doit représenter ce qui se passerait normalement dans un laboratoire durant l'utilisation régulière de la méthode. Ceci peut être effectué lors de la validation/vérification continue de la performance de la méthode. Par exemple, les variations dans les lots de réactifs, les analystes et les instruments doivent être mesurées par un contrôle de qualité continu. Deuxièmement, le matériau d'essai utilisé doit être typique en termes de matrice et (de façon idéale) de l'état de broyage, des matériaux que susceptibles d'être trouvés dans des applications réelles.
24. [106]Dans les validations de laboratoire unique, la précision varie souvent avec la concentration de l'analyte. Les hypothèses types sont: (a) qu'il n'y a pas de changement de précision avec le niveau d'analyte, ou (b) que l'écart type est proportionnel au, ou dépend linéairement du niveau d'analyte. Dans les deux cas, l'hypothèse demande à être vérifiée, s'il l'on s'attend à ce que le niveau d'analyte varie substantiellement.
25. [107]Des données de précision peuvent être obtenues pour une large palette de conditions

en plus d'une répétabilité minimale et les conditions entre les séries indiquées ici, et il peut être approprié d'obtenir des informations supplémentaires. Par exemple, il peut être utile pour l'évaluation des résultats, ou pour améliorer la mesure d'avoir une indication d'un opérateur distinct et des effets de série d'essai entre plusieurs jours ou dans une même journée, ou d'avoir une indication de la précision que l'on peut obtenir en utilisant un ou plusieurs instruments. Il est fortement recommandé dans de telles études de disposer d'une gamme de concepts différents et d'une série de techniques d'analyse statistique ainsi que d'un concept expérimental prudent. La validation initiale doit être réalisée à la limite de quantification ciblée ou à la limite de notification de la méthode, et au moins à un autre niveau plus élevé, par exemple 2-10x la LOQ ciblée ou la LMR.

[108]H. Limite de quantification (LOQ)

26. [109]De longue date, pour les chimistes analystes, la définition de la LOQ est la concentration à laquelle le rapport moyen (S/N) est équivalent à 10 dans l'analyse. La LOQ en pratique peut uniquement être évaluée parce que la détermination précise de la LOQ actuelle requiert de nombreuses analyses d'échantillons dopés et de blancs de matrice, mais la LOQ change de jour en jour en fonction de l'état de performance de l'instrument, parmi de nombreux autres facteurs. Certaines directives de validation demandent de vérifier la LOQ pour répondre aux critères de performance de la méthode par le biais d'expériences dopées à la LOQ, Toutefois les variations de jour en jour dans la LOQ tendent à forcer l'analyste à surestimer grandement la méthode actuelle de LOQ ce qui rend difficile la mise en œuvre de la définition stricte de la LOQ (S/N= 10). Par conséquent la fortification au niveau validé le plus faible (LVL) constitue l'approche la plus descriptive et la plus correcte. Par ailleurs, la quantification des analytes ne doit pas être faite en dessous du niveau étalonné le plus faible (LCL) dans la même séquence analytique. Le (S/N) au niveau LCL doit être ≥ 10 (conc. \geq LOQ), ce qui peut être établi comme un contrôle approprié pour chaque séquence analytique. Une matrice dopée de contrôle de qualité peut aussi être incluse dans chaque séquence pour vérifier que la limite de notification est atteinte dans l'analyse (un niveau d'action qui est typiquement plus grand que LCL). En essence, le point de validation n'est pas pour déterminer la LOQ mais pour démontrer que la concentration la plus basse notifiée répond au besoin d'une analyse.

[110]I. Gamme analytique

27. [111]La gamme validée est l'intervalle de la concentration d'analyte au sein de laquelle la méthode peut être considérée comme étant validée. Le niveau validé le plus faible (LVL) est la concentration la plus basse évaluée durant la validation qui est conforme aux critères de performance pour les méthodes d'analyse. Il importe de comprendre que cette gamme validée n'est pas nécessairement identique à la gamme utile de l'étalonnage. Alors que l'étalonnage peut couvrir une large gamme de concentration, la gamme validée (qui est généralement beaucoup plus importante en termes d'incertitude) couvrira une gamme plus restreinte. Dans la pratique, la majorité des méthodes sera validée au moins à deux niveaux de concentration. La gamme validée peut être considérée comme une extrapolation raisonnable entre ces points de concentration mais beaucoup de laboratoires choisissent de valider un troisième niveau pour démontrer la linéarité. Pour surveiller les concentrations de résidus conformément aux normes Codex, la méthode analytique doit être suffisamment sensible de sorte que le LVL pour chaque analyte soit égal ou inférieur à l'actuelle limite maximale de résidu (CXL). La gamme de validation devrait couvrir la CXL existante. Lorsqu'une CXL n'existe pas, le niveau le plus faible peut être des LMR établies par une autorité de réglementation nationale. Si aucune CXL ou LMR n'existe pour une paire analyte/matrices donnée, alors 0,1 mg/kg sert généralement de LV souhaitable. Dans les MRM, l'objectif analytique type est d'établir le LVL (et le niveau de notification) à 0,01 mg/kg dans diverses denrées alimentaires représentatives.

[112]J. Robustesse

28. [113]La robustesse (souvent synonyme de solidité) d'une méthode analytique est la résistance au changement dans les résultats produits par une méthode analytique lorsque des écarts se produisent dans les conditions expérimentales décrites dans la procédure. Les limites pour les paramètres expérimentaux doivent être prescrites dans le protocole de la méthode (bien que cela n'ait pas toujours été fait par le passé), et de tels écarts permis, séparément ou sous quelque combinaison que ce soit, ne doivent pas produire de changement significatif dans les résultats. Un « changement significatif » ici impliquerait que la méthode ne pourrait pas respecter les objectifs de qualité des données définis par *l'aptitude aux fins recherchées*. Les aspects de la méthode qui pourraient affecter les

résultats doivent être identifiés, et leur influence sur les performances de la méthode doit être évaluée en utilisant des tests de robustesse.

29. [114] Exemples des facteurs qui pourraient être soumis à un test de robustesse: changement d'instrument, d'opérateur ou de la marque d'un réactif/lot; la concentration du réactif; le pH de la solution; la température de la réaction; la durée accordée pour terminer le processus, et/ou d'autres facteurs pertinents.

[115] K. Mesure de l'incertitude (MU)

30. [116] L'approche officielle de l'estimation de l'incertitude de la mesure calcule une évaluation d'une incertitude de mesure à partir d'une équation, ou d'un modèle mathématique autour duquel on peut s'attendre à ce que la valeur réelle se trouve au sein d'un niveau de probabilité défini. Les procédures décrites dans la méthode de validation sont conçues pour garantir que l'équation utilisée pour *estimer le résultat*, en tenant compte des erreurs aléatoires en tout genre, est l'expression valide reflétant tous les effets reconnus et substantiels en plus du résultat. D'autres considérations et description de l'incertitude de mesure sont décrits « Directives pour l'estimation de l'incertitude des résultats »⁶.
31. [118] Il est préférable d'exprimer l'incertitude de la mesure en tant que fonction de la concentration et de comparer cette fonction avec le critère d'aptitude aux fins recherchées entre le laboratoire et le client ou l'utilisateur final des données. Une possibilité est de calculer la MU à partir des données relatives aux essais d'aptitude⁶.

[119] CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ DE PERFORMANCE DES MÉTHODES DE DÉTECTION

32. [120] Les méthodes de détection sont généralement de nature soit qualitatives soit semi-quantitatives, avec pour objectif de faire la distinction entre les échantillons qui contiennent des résidus dépassant une valeur seuil (« négatifs ») de ceux qui peuvent contenir des résidus dépassant cette valeur (« potentiellement positifs »). La stratégie de validation se concentre dès lors sur l'établissement d'un seuil de concentration supérieur dont les résultats sont « potentiellement positifs », déterminant un taux fondé sur une statistique tant pour les résultats « faux positifs » que « faux négatifs », testant les interférences et établissant des conditions d'emploi appropriées. Le concept de détection offre aux laboratoires des moyens rentables pour étendre leur portée analytique aux analytes qui potentiellement ont une faible probabilité de se retrouver dans les échantillons. Les analytes qui apparaissent plus fréquemment devraient continuer à être contrôlés en utilisant des méthodes quantitatives validées pour les résidus multiples (MRM). Comme dans les méthodes quantitatives, les méthodes de détection seront aussi contrôlées en termes de sélectivité et de sensibilité. Dans certaines applications, les kits de tests peuvent être utiles mais les techniques actuelles ont rarement recours à des besoins de dépistage multi-résidus économiquement en pratique. La sélectivité et la portée analytique sont souvent améliorées lorsque la chromatographie ou une autre technique de séparation est employée avant l'extraction. Une autre approche est d'utiliser des méthodes de détection qui impliquent une spectrométrie de masse automatisée (MS), qui est à même de distinguer les produits chimiques les uns des autres.
33. [121] La sélectivité des méthodes de détection doit être adéquate et capable de distinguer la présence du composé ciblé, ou groupe de composés, provenant d'autres substances qui peuvent être présentes dans l'échantillon. Elle n'est en général pas aussi bonne que celle des méthodes quantitatives. Les méthodes de détection tirent souvent profit d'un dispositif structurel commun à un groupe ou une classe de composés et peuvent être basées sur des essais d'immunologie ou des réactions spectrophotométriques qui peuvent identifier un composant de manière non équivoque.
34. [122] La validation d'une méthode de détection basée sur une limite de détection (SDL) peut se concentrer sur la détectabilité. Pour chaque type de matrice représentative, une validation minimale devrait impliquer l'analyse d'un nombre recommandé d'au moins cinq échantillons dopés au niveau de la SDL estimée. Les échantillons et au moins cinq blancs de matrice de sources différentes (plus il y a de répliques d'une plus grande diversité meilleure est la validation) du groupe de produit avec un minimum de deux échantillons différents pour chaque catégorie de produit doivent être représentatifs de la portée prévue par le laboratoire. Des données de validation supplémentaires peuvent être collectées dans les données AQC continues et la vérification des performances de la méthode au cours de l'analyse de routine. La SDL de la méthode de détection qualitative est le niveau le plus

[119]⁶ Estimation de l'incertitude des résultats [CAC/GL 59-2006](#)

bas auquel un analyte a été détecté (ne répondant pas nécessairement aux critères d'identification MS) dans au moins 95 pour cent des échantillons (par exemple un taux acceptable de 5 pour cent de faux négatifs).

[123] CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ DE PERFORMANCE DES MÉTHODES QUANTITATIVES

35. [124] La sélectivité est d'une importance particulière dans la définition des caractéristiques de performance des méthodes quantitatives utilisées dans les programmes de contrôle réglementaires pour les résidus de pesticides dans les produits alimentaires. Idéalement, la méthode doit fournir un signal sans interférences de la part des autres analytes et composés de la matrice qui pourraient être présents dans un échantillon ou un extrait d'échantillon. Les analyses chromatographiques basées sur les pics qui ne sont pas entièrement résolus donnent des résultats quantitatifs moins fiables. L'usage de détecteurs d'éléments spécifiques ou de différentes longueurs d'onde de détection ou de détecteurs fondés sur la masse plus à même de distinguer un composé ou une structure particulière, combiné à une séparation chromatographique, améliore la sélectivité des méthodes quantitatives.
36. [125] Les exigences pour la récupération d'une gamme de résidus de pesticides différents en une extraction augmentent la possibilité de voir la sélectivité compromise en MRM par rapport à des méthodes monorésidu. Utiliser moins d'extraction sélective et des procédures de nettoyage devrait résulter en un matériau de matrice co-extrait plus grand dans l'extrait final. La nature et les quantités d'un tel matériau co-extrait peuvent varier sensiblement en fonction des particularités et de la méthode de l'échantillon individuel. C'est pourquoi, il est nécessaire d'être particulièrement soigneux lors de la fixation des critères concernant la précision et la justesse des MRM afin de garantir que la quantification ne sera affectée par l'interférence de composés chimiques.
37. [126] En plus de la sélectivité d'une méthode, la capacité d'une méthode à fournir un résultat quantitatif fiable, doit être démontrée (par exemple justesse – voir F, page 7 et précision – voir G, page 7).
38. [127] Les critères d'acceptabilité pour une méthode analytique quantitative doivent être démontrés à la fois dans les phases initiales et permanentes de validation comme pouvant fournir des valeurs moyennes de récupération acceptables à chaque niveau de dopage. Pour validation, un minimum de cinq répliques est nécessaire (pour contrôler la récupération et la précision) au niveau LOQ ciblé ou limite de notification de la méthode, et au moins un niveau supplémentaire plus élevé, par exemple, 2-10x la LOQ ciblé ou la LMR. Si une méthode est utilisée pour un test de conformité (par ex. si un produit est conforme à une LMR (ou CXL) elle doit être à un des niveaux de dopage. Lorsque la définition du résidu inclut deux ou plus d'analytes, dix même si possible, la méthode doit être validée pour tous les analytes.
39. [128] La précision d'une méthode peut être déterminée par l'analyse d'un matériau de référence certifié, par comparaison des résultats avec ceux obtenus en utilisant une autre méthode pour laquelle les paramètres de performance ont antérieurement été rigoureusement établis (généralement, une méthode ayant fait l'objet d'une étude en collaboration) ou par détermination de la récupération de l'analyte supplémenté dans un échantillon blanc connu. Une moyenne de récupération acceptable à des fins d'exécution s'étale de 70-120 pour cent avec RSD \leq 20%. Dans certains cas (particulièrement avec MRM), des récupérations hors de cette gamme peuvent être acceptées, comme lorsque la récupération est faible mais constante (par exemple démontrant une bonne précision). Ceci est plus justifiable si la raison d'un biais systématiquement faible est bien établie par la chimie (par ex. la distribution connue d'un analyte entre les phases dans une étape de partition). Cependant, une méthode plus précise devrait être utilisée, si possible. En outre, des récupérations >120% peuvent seulement s'expliquer à travers un interférent positif ou biais dont il faudrait tenir compte.
40. [129] L'analyse d'une matrice occasionnée pour soutenir la méthode de validation est encouragée. Pour l'interprétation des récupérations, il est nécessaire de reconnaître que l'analyte dopé dans un échantillon essai ne se comporte pas de la même manière que l'analyte biologiquement occasionné (résidu de pesticide). Dans de nombreux cas, la quantité extraite du résidu occasionné est inférieure au total des résidus occasionnés actuellement présents. Ceci peut être dû à des pertes au cours de l'extraction, à une liaison intercellulaire des résidus, à la présence de conjugués, ou à d'autres facteurs qui ne sont pas complètement représentés par les expériences de récupération en utilisant des matrices en blanc fortifiées par un analyte.

41. [130] Pour des concentrations relativement élevées, les récupérations analytiques devraient approcher cent pour cent. Pour des concentrations plus faibles, particulièrement avec des méthodes impliquant une extraction, isolation et phases de concentration extensives, les récupérations peuvent être inférieures. Quels que soient les pourcentages de récupération moyens observés, la récupération avec une faible variabilité est souhaitable afin qu'une correction fiable pour récupération puisse être faite au résultat final, si nécessaire.
42. [131] En général, les données pour les résidus ne doivent pas être ajustées pour la récupération lorsque la récupération moyenne se situe entre 70 et 120 pour cent. Les corrections de récupération doivent être conformes à l'orientation fournie par CAC/GL 37-2001⁷. Il est de la plus grande importance que toutes les données, lorsqu'elles sont rapportées (a) indiquent clairement si des corrections de récupération ont été effectuées ou non et (b) incluent la quantité correspondant à la correction et la méthode par laquelle elle a été calculée, si une correction de la récupération a été effectuée. Ceci permettra d'obtenir des jeux de données directement comparables. Les fonctions de correction doivent être établies sur la base de l'examen des statistiques appropriées, documentées, archivées et disponibles pour le client.
43. [133] Conformément à ISO 17025⁴, la participation à un programme d'essai d'aptitude, si disponible et abordable, serait utile. De nombreux programmes d'essais d'aptitude sont disponibles et abordables pour les laboratoires du monde entier qui assurent le contrôle des résidus de pesticides.

[134] CRITÈRES DE PERFORMANCE DES MÉTHODES POUR L'IDENTIFICATION ET LA CONFIRMATION DE L'ANALYTE

44. [135] De loin, les erreurs flagrantes (les fausses erreurs durant la préparation de l'échantillon) sont la source principale d'erreurs d'identification dans les méthodes fondées sur la spectrométrie de masse (SM). C'est pourquoi toutes les actions réglementaires coercitives (au-dessus d'une LMR ou pour celles sans LMR pour ce produit) demandent une confirmation du résultat via une réextraction d'une réplique, portion d'essai de l'échantillon original et une nouvelle analyse, utilisant de façon idéale différents produits chimiques pour la préparation de l'échantillon et/ou analyse différente.
45. [136] La sélectivité est primordiale pour les méthodes d'identification. La méthode doit être suffisamment sélective pour fournir une identification sans ambiguïté. La SM couplée à une méthode de séparation chromatographique est une combinaison très puissante pour l'identification d'un analyte dans un extrait d'échantillon. Cette méthode fournit des informations sur la structure de l'analyte qui ne peuvent être obtenue avec la seule chromatographie. Les outils CG-SM et CL-SM (balayage complet, mode ion sélectionné, haute résolution, tandem MS/MS, systèmes hybrides parmi d'autres techniques de pointe) fournissent de nombreux paramètres mesurables tels que les temps de rétention, formes des pics chromatographiques, intensités ioniques, abondances/ratios relatifs, exactitudes de masse et autres aspects utiles contribuant à l'identification de l'analyte.

A. [137] Identification fondée sur la spectrométrie de masse (SM)

46. [138] Il n'existe pas de critère d'identification accepté universellement. Le Tableau 1 fournit es exemples de critères.
47. [139] Les pratiques actuelles dans l'analyse qualitative (et quantitative) des résidus de pesticides impliquent communément la chromatographie + la détection d'ions sélectionnés (SIM) ou les techniques SM/SM. La spectrométrie de masse à spectre total (balayage complet, ou « time-of-flight ») SM est également un outil acceptable qui utilise les facteurs appariés de la bibliothèque spectrale et/ou l'abondance relative des ions principaux au sein du spectre total. Le dernier cas peut être traité en tant que ratios d'ions dans les critères indiqués ci-dessous en utilisant au moins trois ions. Dans le premier cas, les facteurs appariés devraient être de ≥ 900 ($\geq 90\%$ de correspondance) pour des objectifs d'identification réglementaires et le spectre de bibliothèque de référence devrait être obtenu à partir des étalons de pureté élevée de soustraction de fond sur le même instrument en utilisant des conditions similaires à celles dans l'analyse de l'échantillon. Il faut répondre aux critères d'identification suivants:
 - a. [140] Les valeurs de référence du temps de rétention de l'analyte doivent être

[134]⁷ Directive IUAPC sur l'usage des informations de récupérations dans la mesure analytique. Pure & Appl. Chem., 71.1999; 337-348. [CAC/GL 37-2001](#)

déterminées à partir d'étalons types de concentration élevée analysés contemporanément (dans le même lot) dans des solutions à base de solvant (des étalons types correspondant à la matrice peuvent être utilisés s'il est connu qu'aucune interférence n'est présente).

- b. [141] Les valeurs de référence des ratios d'ions doivent être fixées de la même façon que dans la section 47a. Les différents ions utilisés pour l'identification doivent coéluer et avoir des formes de pics similaires; l'ion provenant de l'étalon type avec l'intensité moyenne plus élevée doit être utilisé en tant que dénominateur dans le ratio d'ion exprimé en pourcentage (en raison des fluctuations du signal, effets de matrice etc. les ratios d'ions atteignant jusqu'à 30 pour cent sont acceptables avant que les ions soient inversés pour établir le ratio d'ion.
 - c. [142] Le rapport signal/bruit pour les pics mesurés doit être supérieur à 3 et/ou le signal doit dépasser le niveau d'intensité du seuil lorsqu'il est comparé au signal d'un étalon type approprié ou un contrôle comprenant le niveau concerné;
 - d. [143] Les transitions ion choisies aux fins d'identification doivent avoir un sens chimique/structurel (être certain que les ions choisis ne proviennent pas d'un agent dégradant, d'une impureté ou de la confusion avec un produit chimique autre que l'analyte).
 - e. [144] Tous les réactifs et les blancs de matrice doivent être exempts de transfert, de contamination et/ou d'interférence dépassant la LOQ de 20 pour cent;
48. [145] Le temps de rétention minimal acceptable pour le (les) analyte(s) doit être d'au moins deux fois le temps de rétention correspondant au volume vide de la colonne. Le temps de rétention de l'analyte dans l'extrait doit correspondre à celui de la valeur de référence (47a.) dans +/- 0,2 minutes ou 0,2 pour cent du temps de rétention relatif, à la fois pour la chromatographie gazeuse et la chromatographie liquide.
49. [146] Les méthodes fondées sur la spectrométrie de masse à haute résolution sont censées offrir une plus grande fiabilité par le biais d'une mesure précise de la masse/ la charge de l'ion que celle pouvant être obtenue en utilisant des techniques de spectrométrie de masse de résolution unitaire. Différents types et modèles de détecteurs de spectrométrie de masse donnent lieu à des degrés de sélectivité différents correspondant au degré de confiance de l'identification. Les critères d'identification fournis au Tableau 1 ne doivent être considérés que comme critères d'orientation pour l'identification et non pas comme des critères absolus visant à prouver la présence ou l'absence d'un composé.

B. [147] Confirmation

50. [148] Si l'analyse initiale ne donne pas lieu à une identification sans équivoque, ou si elle ne répond pas aux exigences pour une analyse quantitative, une analyse de confirmation est nécessaire. Ceci peut impliquer une nouvelle analyse de l'extrait ou de l'échantillon. Pour les cas où une CXL/LMR est dépassée, une analyse de confirmation ou une autre portion de test est nécessaire. Pour des combinaisons inhabituelles pesticide/matrice, il est également recommandé de faire une analyse de confirmation.
51. [149] Si la méthode de confirmation initiale n'est pas basée sur une technique SM, les méthodes de confirmation doivent impliquer une identification d'analyte à partir d'une SM. Qui plus est, les méthodes de confirmation doivent utiliser des approches indépendantes fondées sur mécanismes chimiques différents (tels que séparation LC et GC). Dans certains cas, une confirmation par des laboratoires indépendants peut être appropriée. Des exemples des techniques analytiques pouvant convenir pour répondre aux critères de confirmation des méthodes analytiques sont résumées au Tableau 2.

[150] Tableau 1: Critères d'identification pour différentes techniques SM

| [151]Caractéristiques / [160]détecteur SM | [152]Systèmes types (exemples) | [153]Acquisition | [154]Exigences en matière d'identification | |
|---|---|--|--|--|
| | | | [158]Nombre minimum d'ions | [159]Autre |
| [163]Résolution unité de masse | [161]quadropole , [162]piège à ion, TOF | [163]balayage complet, plage limitée m/z, SIM | [164]3 ions | |
| [171]SM/SM | [172]triple quadruple, piège à ion, Q-trap, Q-TOF, Q-Orbitrap | [173]Contrôle de la réaction sélectionnée ou multiple, résolution de masse pour l'isolation d'un ion précurseur équivalent à ou mieux que la résolution par unité de masse | [174]2 produits ions | [165]S/N $\geq 3^e$ [166] [167]Les pics de l'analyte dans les chromatogrammes d'ions extraits doivent pleinement coïncider. |
| [176]Mesure précise [177]de la masse | [178]SM de haute résolution (Q-)TOF | [183]balayage complet, plage limitée m/z, SIM, fragmentation avec ou sans sélection d'ion précurseur ou combinaison de ceux-ci | [183]2 ions avec [184]précision de la masse [185] ≤ 5 ppm ^{a,b,c}) | Proportion d'ion dans [168] $\pm 30\%$ (relatif) [169]de la moyenne des [170]étalons types provenant de la même séquence ^f |
| | [179](Q-)Orbitrap [180]FT-ICR-MS [181]Secteur MS | [190]SM étape combinée unique et [191]SM/SM avec une résolution de masse pour l'isolation de l'ion précurseur équivalent à ou mieux que la résolution unité de masse | [191]2 ions: [192]1 ion moléculaire, molécule (dé)protonée ou ion d'adjonction avec la masse acc. ≤ 5 ppm ^{a,c} [193]plus [194]1 SM/SM produit d'ion ^d) | |

[196]^a) comprenant de préférence l'ion moléculaire, molécule (dé)protonée ou ion d'adjonction

[197]^b) comprenant au moins un fragment d'ion

[198]^c) < 1 m Da pour m/z < 200

[199]^d) aucune exigence spécifique pour la précision de la masse

[200]^e) dans le cas où le bruit est absent, un signal devrait être présent dans au moins 5 balayages ultérieurs

[201]^f) si la précision du précurseur de masse est inférieure à 5ppm et la précision de la masse de l'ion produit est inférieure à 10 ppm, les tolérances ratio ion sont optimales

[202] Tableau 2 Exemples de méthodes de détection appropriée pour l'analyse de confirmation des substances

| [203] Méthode de détection | [204] Critère |
|--|---|
| [205] CL ou CG et SM | [206] Si un nombre suffisant d'ions fragments sont contrôlés |
| [207] CL-DAD | [208] Si le spectre UV est caractéristique |
| [209] CL – fluorescence | [210] En combinaison avec d'autres techniques |
| [211] 2-D TLC – (spectrophotométrie) | [212] En combinaison avec d'autres techniques |
| [213] CG-ECD, NPD, FPD | [214] Uniquement si combiné avec au moins deux techniques de séparation |
| [215] Dérivatisation | [216] Si ce n'était pas la méthode de premier choix |
| [217] CL-immunogramme | [218] En combinaison avec d'autres techniques |
| [219] CL-UV/VIS (longueur d'onde simple) | [220] En combinaison avec d'autres techniques |

[221]

[223] DÉFINITIONS

[224]Analyte: La substance chimique recherchée ou déterminée dans un échantillon (CAC/GL 72-2009).

[225]Analyte de protection: Composé interagissant fortement pour remplir les sites actifs dans le système de chromatologie gazeuse, réduisant ainsi les interactions de l'analyte avec ces sites actifs et produisant moins d'élargissements de pic ou de pertes, d'où une réponse plus élevée de l'analyte.

[226]Contrôles de qualité analytique: Étalons types, blancs, produits dopants, échantillon de référence, ou essai analytique similairement généré en laboratoire conçus pour vérifier si le lot (séquence) des échantillons analysés répond aux caractéristiques de performance spécifiés (objectifs de qualité des données).

[227]Applicabilité: Les analytes, matrices, et concentrations pour lesquels une méthode d'analyse peut être utilisée de façon satisfaisante (CAC/GL 72-2009).

[228]Coefficient de variation (CV): Souvent appelé l'écart-type relatif (RSD). C'est une mesure de précision des études quantitatives qui compare la variabilité des différents ensembles avec les différentes moyennes.

[229]Confirmation: La combinaison de deux ou plusieurs analyses qui sont en accord l'une avec l'autre, l'une d'entre elles répondant aux critères d'identification.

[230]Méthode de confirmation: Une méthode qui est capable de fournir des informations complémentaires en accord avec un résultat précédent. Idéalement, un sous-échantillon différent est analysé au moyen d'une méthode impliquant un mécanisme chimique différent de celui utilisé dans la première analyse, et une des méthodes répond aux critères d'identification de l'analyte avec un degré de certitude acceptable au niveau concerné.

[231]Faux positif: Un résultat erroné indiquant que l'analyte est présent ou dépasse une concentration spécifiée (par exemple, CXL ou niveau de notification)

[232]Faux négatif: Un résultat erroné indiquant que l'analyte n'est pas présent ou ne dépasse pas une concentration spécifiée (p.ex. CXL/LMR ou niveau de notification).

[233]Fortification: Ajout d'analytes dans le but de déterminer la récupération (aussi appelé le dopage).

[234]Identification: Procédure de détermination sans ambiguïté de l'identité chimique d'un analyte ou de son(s) métabolite(s) dans une analyse.

[235]Résidus d'origine: Résidus se trouvant dans un produit, résultant de l'usage spécifique d'un pesticide ou de la consommation par un animal ou de la contamination environnementale dans le champ, par opposition aux résidus présents suite au dopage des échantillons en laboratoire.

[236]Interférence: Réaction intrinsèque ou extrinsèque sans rapport avec l'analyte (par ex., le bruit) due à des facteurs électroniques, chimiques ou autres en rapport avec les instruments, l'environnement, la méthode ou l'échantillon.

[237]Interférent: Produit chimique ou autre facteur causant une interférence.

[238]Étalon interne (IS): Un produit chimique ajouté en quantité connue aux échantillons et/ou étalons dans une analyse chimique, y compris les étalons blancs et étalons types. Cette substance peut alors être utilisée pour l'étalonnage en traçant le rapport entre le signal de l'analyte et le signal de l'étalon interne en tant que fonction des concentrations. Ce rapport pour les échantillons est ensuite utilisé pour obtenir les concentrations de l'analyte. L'étalon interne utilisé doit fournir un signal similaire au signal de l'analyte dans la plupart des cas mais suffisamment différents pour qu'on puisse distinguer les deux signaux l'un de l'autre.

[239]Limite de quantification (LOQ): La plus faible concentration ou masse de l'analyte ayant été validée avec une précision acceptable en appliquant la méthode analytique complète. En pratique, il s'agit de la concentration type de l'analyte pour laquelle le rapport signal/bruit moyen est 10 [voir aussi paragraphe 26].

[240]Linéarité: La capacité d'une méthode d'analyse, dans une certaine fourchette, de donner une réponse ou des résultats instrumentaux, directement proportionnels à la quantité de l'analyte à déterminer dans l'échantillon de laboratoire (CAC/GL 72-2009).

[241]Niveau étalonné le plus faible (LCL): la concentration (ou la masse) la plus faible pour laquelle le système de détermination est étalonné de façon satisfaisante, au travers du lot d'analyse.

[242]Niveau validé le plus faible (LVL): Le niveau de dopage validé le plus faible qui répond aux critères d'acceptabilité pour la performance de la méthode.

[243]Matrice: Le matériau ou l'élément échantillonné pour des études de résidus de pesticides.

- [244]**Blanc de matrice:** Matériau d'échantillon ou portion d'échantillon contenant une concentration non détectable des analytes concernés.
- [245]**Effet de matrice:** L'influence d'un ou plusieurs composés non détectés dans l'échantillon sur la mesure de la concentration ou de la masse de l'analyte.
- [246]**Étalons correspondant à la matrice:** Solutions étalons préparées dans les extraits finaux des blancs de matrice similaires à ceux de l'échantillon à analyser qui sont destinées à compenser les effets de matrice et les éventuelles interférences pendant l'analyse.
- [247]**Limite maximale de résidu (LMR/CXL):** Concentration maximale d'un résidu autorisée légalement ou reconnue comme acceptable dans ou sur un produit alimentaire telle qu'établie par le Codex (CXL) ou une autorité de réglementation nationale. Le terme « tolérance » utilisé dans certains pays est, dans la majorité des cas, synonyme de LMR (normalement exprimée en mg/kg de poids du produit frais).
- [248]**Incertitude de mesure:** Paramètre associé aux résultats d'une mesure, caractéristiques de la dispersion des valeurs qui pourraient être raisonnablement attribuées au mesuré.
- [249]**Méthode multi-classes:** Méthode qui permet de mesurer simultanément deux ou plusieurs groupes (ou familles) de résidus.
- [250]**Méthode multi-résidus (MRM):** Une méthode qui peut déterminer un grand nombre de composés généralement de différentes classes chimiques.
- [251]**Précision:** Degré de variabilité d'une mesure autour d'une moyenne.
- [252]**Méthode quantitative:** Une méthode capable de produire des résultats de concentration d'analyte (déterminants) avec justesse et précision conformément aux critères établis.
- [253]**Récupération:** Quantité mesurée en pourcentage de la quantité d'analyte(s) (substance active et métabolites pertinents) ajoutée à l'origine à un échantillon de la matrice appropriée, qui contient soit un niveau détectable d'analyte ou un niveau détectable connu. Les expériences de récupération fournissent des informations à la fois sur la précision et la justesse, d'où l'exactitude de la méthode.
- [254]**Écart type relatif (RSD):** C'est l'écart type, divisé par la valeur absolue de la moyenne arithmétique, exprimé en pourcentage. Il fait référence à la précision de la méthode (appelé aussi le coefficient de variation-CV).
- [255]**Répétabilité:** Précision généralement exprimée en tant que RSD, obtenue par la même procédure de mesure ou d'essai; par le même opérateur; le même matériel de mesure ou d'essai utilisé dans les mêmes conditions; le même lieu et répété pendant un court intervalle de temps (CAC/GL 72-2009).
- [256]**Reproductibilité:** Précision (généralement exprimée en tant que RSD) des conditions d'observation où les résultats d'essai/de mesure indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essai/de mesures identiques dans différentes installations d'essai ou de mesure avec des opérateurs différents utilisant du matériel différent (CAC/GL 72-2009).
- [257]**Robustesse:** Mesure de la capacité d'une procédure analytique de ne pas être affectée par des variations faibles mais délibérées dans les paramètres de la méthode et qui fournit une indication de sa fiabilité durant une utilisation normale (CAC/GL 72-2009).
- [258]**Préparation de l'échantillon:** Implique l'extraction d'une portion d'essai de l'échantillon, son nettoyage ainsi que d'autres étapes dans la méthode conduisant à l'extraction finale en vue de l'analyse
- [259]**Traitement de l'échantillon:** Procédure visant à obtenir une portion d'essai pour analyse et qui est représentative de l'échantillon prélevé et conserve l'intégrité des analytes. Cela implique la coupe, l'homogénéisation, le broyage, le mélange ou toute autre opération utilisant des techniques et du matériel appropriés selon le type d'échantillon et la taille de l'échantillon prélevé et des portions d'essai
- [260]**Limite de détection chromatographique (SDL):** Niveau de dopage le plus faible dont la certitude est démontré avec un niveau de confiance à 95%.
- [261]**Méthode de détection:** Une méthode qui répond aux critères prédéterminés visant à détecter la présence ou l'absence d'un analyte ou d'une classe d'analytes au niveau ou au-dessus du niveau de la concentration minimale concernée.
- [262]**Sélectivité:** La capacité d'une méthode à déterminer certain(s) analyte(s) dans un(des) mélange(s) ou une(des) matrice(s) sans l'interférence d'autres composants ayant le même comportement (CAC/GL72-2009).
- [263]**Sensibilité:** Quotient du changement dans l'indication d'un système de mesure et le changement correspondant dans la valeur de la quantité mesurée (CAC/GL 72-2009).

[264]**Méthode du résidu unique:** Méthode qui détermine un résidu unique ou un petit groupe d'analytes ayant des propriétés physico-chimiques similaires.

[265]**Adjonction d'étalon:** La méthode par adjonction d'étalon est un type d'approche par analyse quantitative parfois utilisée en chimie analytique où une quantité connue de l'analyte est ajoutée directement aux aliquotes des extraits finaux.

[266]**Justesse:** Concerne la proximité de l'accord entre le résultat d'un essai et la valeur de référence acceptée de la propriété mesurée.

[267]**Incertitude:** Un paramètre associé au résultat d'une mesure qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées à la mesure.