

# 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 - Fax: (+39) 06 5705 4593 - E-mail: [codex@fao.org](mailto:codex@fao.org) - [www.codexalimentarius.net](http://www.codexalimentarius.net)

Point 10(a) de l'ordre du jour

CX/PR 11/43/10  
janvier 2011

## PROGRAMME MIXTE FAO/OMS SUR LES NORMES ALIMENTAIRES

### COMITÉ DU CODEX SUR LES RÉSIDUS DE PESTICIDES

43<sup>ème</sup> Session

Beijing, République populaire de Chine, 4 - 9 Avril 2011

#### AVANT-PROJET DE RÉVISION DES DIRECTIVES SUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DES RÉSULTATS POUR LA DETERMINATION DES RÉSIDUS DE PESTICIDES

(Annexe aux directives pour l'estimation de l'incertitude des résultats CAC/GL 59-2006)

(À L'ÉTAPE 3)

(Préparé par l'Australie et la Chine)<sup>1</sup>

Les gouvernements et organisations internationales intéressés souhaitant soumettre des commentaires sur l'Annexe révisée des directives sur l'estimation de l'incertitude des résultats pour la détermination des résidus de pesticides (voir Annexe) sont invités à le faire par écrit à : Mme Duang Lifang, Institut pour le contrôle des produits agrochimiques, Ministère de l'Agriculture (ICAMA), R.P. de Chine, Fax + 86-10-59194252, courriel : [ccpr@agri.gov.cn](mailto:ccpr@agri.gov.cn) avec copie au : secrétariat, Commission du Codex Alimentarius, Programme mixte FAO/OMS sur les normes alimentaires, FAO, Viale delle Terme di Caracalla, 00153 Rome, Italie, par courriel : [codex@fao.org](mailto:codex@fao.org) ou fax + 39-06-5705-4593 avant le 15 mars 2011.

#### CONTEXTE

1. Lors de la 42<sup>ème</sup> session du Comité Codex sur les résidus de pesticides (CCPR), le Comité est convenu de renvoyer à l'étape 3, l'avant-projet d'orientations sur l'estimation de l'incertitude des résultats pour la détermination des résidus de pesticides pour commentaires et examen par le Groupe de travail électronique présidé par l'Australie et co-présidé par la Chine, ouvert à tous les membres du Codex et observateurs et travaillant uniquement en Anglais, qui devra préparer une version révisée pour examen lors de la prochaine session du CCPR (ALINORM 10/33/24 Annexe XIII)<sup>2</sup>. Les membres du Codex et observateurs ont été invités par lettre circulaires (CL 2010/11-PR) à soumettre leurs commentaires sur ledit avant-projet ainsi qu'à faire connaître officiellement leur intérêt à participer au Groupe de travail électronique (GTE).

2. En se basant sur les contributions des états membres et du GTE, le document suivant a été préparé pour de nouveaux commentaires et discussions lors de la 43<sup>ème</sup> session du Comité.

<sup>1</sup> Avec l'assistance de l'Argentine, du Chili, de l'Equateur, l'Ethiopia, EUMS, l'Inde, le Japon, la Malaisie, la Nouvelle Zélande, la Thaïlande, l'Uruguay, Croplife, CIAA (EU) et ICGMA.

<sup>2</sup> ALINORM 10/33/24, par. 119-123.

## ANNEXE

### AVANT-PROJET DE RÉVISION DES ORIENTATIONS SUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DES RÉSULTATS POUR LA DÉTERMINATION DES RÉSIDUS DE PESTICIDES

(Annexe aux orientations sur l'estimation de l'incertitude des résultats CAC/GL 59-2006)

#### Notes d'introduction

1. Comme noté dans le document d'orientation CAC/GL-59-2006, l'estimation de l'incertitude de mesure associée aux données analytiques est une exigence pour les laboratoires accrédités sous ISO/IEC 17025 et une attente pour tous les laboratoires opérant sous GLP dans l'analyse des résidus de pesticides. Les décisions concernant la conformité des produits alimentaires avec des normes domestiques ou internationales pour les produits chimiques et contaminants doivent tenir compte de l'incertitude associée aux résultats des essais rapportés par les laboratoires pour l'analyse de lots ou d'envois spécifiques.
  2. Il n'est pas inhabituel pour les laboratoires de rapporter largement les différentes estimations d'incertitude de mesure (IM) dans les essais de grande compétence (PT) malgré le fait qu'ils emploient des méthodes d'analyse très similaires. Cette évidence suggère que l'estimation de l'IM semble être une science en évolution pour un certain nombre de laboratoires travaillant sur les denrées alimentaires. La présente annexe a pour objectif de décrire certaines des options pouvant être utilisées par les laboratoires pour estimer l'incertitude de mesure, en particulier, l'utilisation de méthode de validation interne, le contrôle de qualité et les données de précision à long terme pour les méthodes utilisées pour les pesticides à résidus multiples. Une approche plus harmonisée de l'estimation IM pour les résultats de résidus de pesticides est aussi envisagée ; elle devrait minimiser les possibles
  3. Il existe en général deux approches couramment utilisées pour déterminer l'IM ; celle que l'on appelle GUM (*Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure*), ou l'approche « ascendante » (bottom-up) des procédures basées autour de l'application de la précision analytique et du biais.
  4. L'approche GUM est fondée sur une analyse rigoureuse de tous les composants individuels d'un processus d'analyse et de l'estimation des erreurs aléatoires et systématiques attribuées à ces étapes. Ce processus, alors qu'il est initialement très laborieux, exige de l'analyste d'avoir ou de développer une compréhension détaillée des étapes analytiques du processus et d'identifier les points de contrôle critiques de la méthode. A moins que toutes les étapes du processus ne soient étudiées, il est possible de sous-estimer l'IM. D'autre part, certaines erreurs opérationnelles peuvent être neutralisantes ce qui, si on l'ignore, peut donner lieu à une surestimation de l'incertitude. Il est généralement reconnu que l'approche ascendante convient mieux à la métrologie physique qu'aux activités analytiques des produits chimiques et, en particulier, aux méthodes plus complexes de résidus multiples de pesticides.
  5. Les partisans de l'approche ascendante notent que les données de laboratoire collectées de la validation sur place, la précision à long terme et le contrôle de qualité analytique (CQ) semblent fournir des informations plus fiables sur l'IM. Lorsque disponibles les données PT (essais d'aptitude) peuvent aussi être utilisées pour estimer l'IM, soit comme seule base d'estimation, ou plus souvent en combinaison avec les données internes. Les données de reproductibilité interlaboratoires des études PT peuvent aussi fournir une « valeur de référence » utile pour les simples estimations de laboratoires
  6. Toutes les options doivent être examinées dans l'estimation de l'IM. L'objectif premier devant être d'obtenir la meilleure estimation possible en utilisant les informations disponibles. Les estimations de laboratoire initiales doivent être vérifiées par comparaison avec des méthodes alternatives, des rapports écrits et des comparaisons avec des études PT. En outre, le jugement d'un professionnel joue un rôle prépondérant lors de l'estimation et la vérification de l'incertitude de mesure. Les estimations doivent être révisées lorsque des données plus précises sont disponibles, par exemple, dans le lot CQ les données générées systématiquement au cours d'un programme analytique.
  7. La présente annexe se concentre sur l'estimation IM en utilisant l'approche ascendante fondée sur les données obtenues à partir de sources différentes.
1. **Application d'une valeur par défaut pour IM pour les résidus de pesticides dans les denrées alimentaires**
  8. Les États membres de l'UE ont récemment adopté une valeur IM par défaut de +/- 50% pour les résidus de pesticides dans les arrivages de denrées alimentaires dans l'Union européenne. La valeur par défaut est basée autour des résultats statistiques d'un nombre d'études PT de l'UE impliquant des laboratoires compétents travaillant sur les résidus et participant à des études multi-résidus sur les fruits et légumes. L'écart moyen standard relatif rapporté par un certain nombre de ces études allait de 20 à 25% fournissant une IM se rapprochant de 50%.
  9. En l'absence d'autres données statistiques, un laboratoire d'exportation pourrait vraisemblablement adopter une IM par défaut de 50% à condition qu'il puisse établir son analyse de grande compétence en participant dans des études PT de l'union européenne ou d'autres études similaires et/ou en pouvant démontrer une précision et des biais acceptables à long terme associés à ses résultats d'essais. Pour le long terme cependant, le laboratoire devrait vérifier son adoption de l'IM par défaut par le biais d'estimation indépendantes de l'IM, fondée sur les données de précision et de validation internes.

## 2. Données de précision dérivées de l'utilisation de la relation Horwitz

10. En l'absence de donnée provenant d'études interlaboratoires sur une méthode donnée, l'écart type de reproductibilité, et donc l'IM, peut être déterminée à partir d'une équation rapportée par Horwitz qui met en corrélation l'écart type de reproductibilité avec la concentration analyte. La relation Horwitz entre le coefficient de variation (CV) et la concentration analyte est fondée sur les résultats provenant d'un grand nombre d'études collectives fondées sur les denrées alimentaires et rapportées dans la littérature. L'équation Horwitz est aussi un outil utile pour comparer les estimations IM internes avec les valeurs attendues dérivées de études interlaboratoires publiées.

## 3. Données de précision dérivées d'études interlaboratoires (études collectives et études PT)

11. Les résultats rapportés pour les études interlaboratoires sont sujettes à la fois à l'imprécision et aux biais. Si de telles études impliquent un nombre suffisant de laboratoires et sont conçues pour couvrir des conditions d'essais réelles (gamme des analytes et matrices), les écarts standard de reproductibilité refléteront des erreurs typiques que l'on pourrait rencontrer dans la pratique. Les données d'étude PT pourraient pour cette raison être utilisées pour fournir des estimations raisonnables de l'incertitude de mesure.

12. Les études collectives sur les méthodes sont généralement bien définies avec des instructions bien documentées sur le procédé analytique et n'impliquent en général que des laboratoires experts ayant une expérience réputée dans l'analyse des résidus. Dans de telles conditions, la variance analytique sera probablement le meilleur résultat possible lorsque la méthode est appliquée dans des conditions de reproductibilité, en particulier lorsque les contributions à des erreurs d'échantillons hétérogènes sont probablement négligeables. A condition qu'un laboratoire puisse démontrer une capacité à réaliser la performance analytique associée à une étude collective particulière, l'écart type de reproductibilité obtenu pour l'étude sera une bonne base pour l'estimation de l'IM. Un laboratoire compétent cependant, doit être capable d'améliorer la précision de la méthode interlaboratoires lorsqu'il utilise la méthode dans des conditions de reproductibilité interne, et donc de réduire l'IM.

13. Si des matériaux de référence certifiés (MRC) sont utilisés dans des études collectives, le rapport de l'étude doit fournir une estimation du biais de la méthode par rapport à la valeur « certifié » et il faudra tenir compte de ceci lors de l'estimation de l'IM.

14. Dans les études PT, il est normal que les laboratoires se servent de leur propre méthode d'essai pour l'analyse. La méthode peut être une méthode standard, une méthode standard modifiée ou une méthode mise au point et validée au niveau interne. En outre, il existe généralement une plus grande variabilité dans la compétence analytique des laboratoires participants que dans les études collectives. En raison de ces facteurs, l'écart type de reproductibilité obtenu pour les études PT sera probablement plus élevé que celui prévu avec une étude collective basée sur une méthode. Une IM fondée sur de telles données peut être supérieure aux estimations rapportées par de nombreux laboratoires participants. Néanmoins, une estimation d'IM fondée sur une étude PT impliquant des laboratoires disposant d'une gamme d'expertise utilisant une variété de méthodes peut être plus pragmatique et utile pour juger de la conformité des denrées alimentaires en ce qui concerne les résidus de pesticides dans le commerce international. L'IM par défaut de 50% appliquée par les états membres de l'Union européenne est fondée sur des données PT pour une gamme et une matrice de pesticides.

15. Que les laboratoires utilisent ou non les données PT pour estimer l'IM, les informations provenant d'études PT sont utiles pour comparer et vérifier les estimations fondées sur des données telles que les validations internes ou les expériences de contrôle de qualité.

## 4. IM dérivée de données de validation et de contrôle de qualité internes

16. Il existe un consensus général parmi les métrologistes chimiques selon lequel la meilleure source de données d'incertitude du processus analytique est dérivé des études des méthodes de validation/vérification et des données de contrôle de qualité à long terme. Ceci est basé sur l'hypothèse que le laboratoire a entrepris des études de validation et/ou de vérification et a suffisamment d'expérience pour avoir élaboré des données de biais et de reproductibilité à long terme sur les échantillons appropriés de qualité de contrôle (CQ), des MRC, matériaux de référence (MR) ou matrices ajouts

17. La disponibilité limitée de MRC pour les résidus de pesticides dans les matrices alimentaires demande généralement de la part des laboratoires qu'ils se concentrent pour le contrôle de qualité interne sur les échantillons spiked ou sur d'autres échantillons caractéristiques appropriés. L'usage d'échantillons CQ fondée sur matrice, tels que les échantillons avec résidus encourus, échantillons d'étude PT restantes ou échantillons de laboratoires enrichis sans résidus à condition que les laboratoires puissent effectuer le monitoring et le contrôle des performances de la méthode (et des analystes) lors de la collecte des informations de biais et de précision. Les tableaux de contrôle sont d'excellents outils pour l'évaluation de la précision à long terme et le monitoring du contrôle statistique du procédé analytique.

18. Le biais s'il est substantiel et l'incertitude du biais doivent être examinés lors de l'estimation IM. Ceci est illustré dans l'exemple traité au paragraphe 5.4.

19. Le biais peut être le mieux déterminé en utilisant les MRC. Cependant, vu le manque de MRC pour les pesticides dans les aliments et le grand nombre de pesticides normalement incorporés dans un essai multi résidus, il est généralement nécessaire de compter sur les récupérations d'échantillons de matrices enrichies pour fournir les informations sur la méthode biaisée.

20. Les performances des laboratoires dans les études PT peuvent en outre fournir une indication utile sur le biais des laboratoires individuels par rapport aux valeurs consensuelles et, dans certains cas, le niveau d'enrichissement des échantillons PT. Cependant, le biais doit être basé sur, ou confirmé par les résultats d'un nombre d'études PT avant d'être utilisés comme un apport de données pour l'estimation de l'IM.

21. Les exemples suivants décrivent des procédures acceptables pour l'estimation de l'IM basée sur différentes combinaisons de données de validation interne, données de précision internes et données interlaboratoires. L'équation Horwitz et les résultats des études PT fournissent par ailleurs un repère utile pour la comparaison avec les IM estimées au niveau interne.

## 5. Exemples élaborés

Les exemples élaborés suivants utilisent des données hypothétiques et reposent fortement sur les exemples présentés dans le rapport technique Eurolab n. 1/200 [1] et le rapport Nordest TR537 [2].

### 5.1 Estimation de IM en utilisant l'équation Horwitz

L'équation Horwitz exprime l'écart type de reproductibilité comme la fonction de la concentration d'analyte.

$$u' = 2^{1-0.5 \log c}$$

pour  $u'$  = écart type de reproductibilité relative

$c$  = concentration de l'analyte (en g/g).

The relative expanded MU,  $U'$  (at 95% confidence level) may then be estimated by

L'IM relative étendue,  $U'$  (à un niveau fiable à 95%) peut alors être estimée par

$$U' = 2u'$$

Étant donné que l'équation Horwitz est une fonction de la concentration d'analyte, elle fournira une gamme de valeurs IM en fonction de la concentration du pesticide comme l'indique le tableau ci-dessous :

Concentration (mg/kg)	$u'$ (%)	$U'$ (%)
1.0	16	32
0.1	22.6	45
0.01	32	64

#### Exemple 1:

Un laboratoire mesure 0,40 mg/kg de chlorpyriphos dans un échantillon de tomate.

L'équation Horwitz prévoit un écart type de reproductibilité relative de 18,4% pour une concentration de 0,40 mg/kg.

$$u' = 18.4 \%$$

$$U' = 2u' = 37\%$$

Le laboratoire rapportera dès lors le résultat comme étant 0,40 +/- 0,15 mg/kg

Le rapport du laboratoire doit indiquer que l'incertitude rapportée était une incertitude élargie avec un facteur de couverture de 2 pour donner un niveau de confiance d'environ 95%. Sauf si mentionné différemment, ceci est généralement supposé pour les résultats rapportés avec des incertitudes élargies.

En l'absence de données d'appui, l'équation Horwitz doit être utilisée avec une certaine prudence et uniquement comme indicateur de l'incertitude probable associée aux résultats du test. Les progrès dans les méthodologies analytiques, particulièrement les progrès réalisés au niveau des instruments, ont permis d'arriver à des limites de quantitation très faibles avec beaucoup moins d'incertitudes que celles prévues par l'équation Horwitz. Thompson et Lowthian [3] ont rapporté que les laboratoires tendent à donner de meilleurs résultats de la fonction Horwitz à faibles concentrations.

### 5.2 Estimation de l'IM par application de la valeur par défaut de 50% de l'Union européenne.

Avant d'appliquer une IM par défaut, les laboratoires doivent garantir qu'il peuvent obtenir couramment des incertitudes qui ne sont pas supérieures à la valeur par défaut.

#### Exemple 2:

Un laboratoire mesure 0,40mg/kg de chlorpyriphos dans un échantillon de tomate. Une valeur approuvée par défaut de +/- 50% doit être appliquée au résultat mesuré.

Conformément, le laboratoire rapportera un résultat de 0,40 +/- 0,20 mg/kg

### 5.3 Estimation de l'IM basée sur le CQ interlaboratoires et les données provenant d'études PT

#### 5.3.1 Utilisant la valeur attribuée (ou consensuelle) des études PT

$$U' = 2u' \quad \text{Equation 1}$$

$$u' = \sqrt{u'(R_w)^2 + u'(\text{biais})^2} \quad \text{Equation 2}$$

pour  $U'$  = incertitude relative étendue

$u'$  = incertitude type relative combinée

$u'(R_w)$  = Incertitude type relative en raison de l'imprécision dans le laboratoire

(écart type relatif de reproductibilité interlaboratoires)

$u'(\text{biais})$  = élément d'incertitude type relative en raison du biais

#### Exemple 3:

Dans cet exemple,  $u'(R_w)$  est obtenu à partir des données de CQ dans le laboratoire, de préférence des données de CQ à long terme et  $u'(\text{biais})$  est estimé à partir de données PT.

Résultat de laboratoire pur le chlorpyrifos dans la tomate = 0.40 mg/kg

L'écart type relatif de l'analyse des lots d'échantillons de CQ de tomates enrichis avec 0,5 mg/kg de chlorpyrifos (un échantillon enrichi par semaine pour les trois mois précédents) = 15%.

The laboratory has participated in 6 PT studies where the analytes have included chlorpyrifos in different vegetables and fruit matrices. For these studies, the relative differences between the laboratory's result and the assigned value were -15%, 5%, -2%, 7%, -20% and -12%. An average of 16 laboratories participated in each of the PT studies. The average relative reproducibility écart type ( $S_R$ ) reported for chlorpyrifos in the six studies was 25%.

$$u'(\text{biais}) = \sqrt{\text{RMS}'_{\text{biais}}^2 + u'(C_{\text{ref}})^2} \quad \text{Equation 3}$$

pour  $\text{RMS}'_{\text{biais}}$  = racine carrée moyenne de la valeur biaisée relative

$u'(C_{\text{ref}})$  = incertitude relative moyenne des valeurs attribuées pour chlorpyrifos dans six études.

$$\text{RMS}'_{\text{biais}} = \sqrt{\frac{\sum(\text{bias})^2}{n}} \quad (n = \text{Nombre d'études PT}) \quad \text{Equation 4}$$

$$= \sqrt{\frac{(-15)^2 + (5)^2 + (-2)^2 + (7)^2 + (-20)^2 + (-12)^2}{6}}$$

$$= 11.9\%$$

$$u'(C_{\text{ref}}) = \frac{S_R}{\sqrt{m}} \quad \text{pour } S_R = \text{écart-type relatif pour le chlorpyrifos dans les six études}$$

$m$  = nombre moyen de participants par étude

$$= \frac{25}{\sqrt{16}}$$

$$= 6.3\%$$

$$\text{So, } u'(\text{biais}) = \sqrt{(11.9)^2 + (6.3)^2} = 13.5\%$$

De l'équation 2,

$$u' = \sqrt{(15)^2 + (13.5)^2} = 20\%$$

De l'équation 1, l'incertitude étendue relative (intervalle de confiance 95%) = 40%

Le laboratoire doit rapporter le résultat comme étant  $0,40 \pm 0.16$  mg/kg

Remarques:

1. La valeur  $RMS'_{\text{biais}}$  compte à la fois pour le biais et l'incertitude du biais.
2. L'IM calculée est la meilleure estimation seulement parce que les données PT sont pour différentes matrices et différentes concentrations de chlorpyrifos.
3. Si possible, l'IM doit être calculée sur base des données générées au ou près du niveau de concentration le plus critique, par exemple la LMR Codex.

5.3.2 Études PT avec matériel de référence certifié (MRC)

Si un MRC approprié contenant du chlorpyrifos est distribué comme échantillon dans une étude PT, il ne sera pas nécessaire de calculer  $u'(C_{\text{ref}})$  des résultats PT.

Dans ce cas,  $u'(C_{\text{ref}})$  sera l'incertitude établie pour la concentration certifiée, convertie en un écart type relatif.

Par exemple, si l'intervalle de confiance est de 95% pour la valeur certifiée pour le chlorpyrifos dans le MRC était de 0,489 +/- 0,031 mg/kg, alors :

$$u(C_{\text{ref}}) \text{ (écart type)} = \frac{0.031}{2} = 0.0155 \text{ mg/kg, et}$$

$$u'(C_{\text{ref}}) \text{ (écart type relatif)} = \frac{0.0155 \times 100}{0.489} = 3.17\%$$

Dans l'éventualité peu probable que plusieurs MRC contenant du chlorpyrifos ont été distribués dans différents tours d'études PT, alors la moyenne  $u(C_{\text{ref}})$  sera utilisée pour calculer U.

Dans les deux cas, le  $RMS'_{\text{biais}}$  sera calculé en utilisant l'équation 4.

Exemple 4:

Étude n..	MRC	Biais relatif	$u'(C_{\text{ref}})$
1	A	-12%	2.3%
2	B	-15%	1.7%
3	C	-3%	2.0%
4	C	5%	2.0%
5	C	-20%	2.0%
6	A	0%	2.3%

$$\text{Moyenne } u'(C_{\text{ref}}) = 2.05 \%$$

De l'équation 4,  $RMS'_{\text{biais}} = 11.6 \%$

De l'équation 3,  $u'(\text{biais}) = 11.8 \%$

Remarque :

4. L'incertitude relative associée avec le MRC sera probablement inférieure que celle associée avec les valeurs attribuées ou consensuelles.

Si l'incertitude type relative du laboratoire reste, en raison de l'imprécision analytique  $u'(R_w)$  la même, p.ex. 15%, alors des équations 1 et 2.

$$u' = 19\%$$

$$U' = 38\%$$

Le laboratoire pourrait rapporter le résultat comme étant  $0,40 \pm 0.15 \text{ mg/kg}$

#### 5.4 Estimation IM utilisant des données de CQ intra-laboratoire

Exemple 5:

- Résultat du laboratoire pour le chlorpyrifos dans la tomate = 0.40 mg/kg
- pureté du matériel de calibration du chlorpyrifos utilisé pour préparer la solution enrichie = 95±2% (certificat de l'analyse)
- Quatorze récupérations (%) enregistrées pour le lot d'échantillons de CQ enrichis avec 0.5 mg/kg chlorpyrifos au cours des trois derniers mois; 90, 100, 87, 89, 91, 79, 75, 65, 80, 82, 115, 110, 65, 73 fournissent une récupération moyenne de 86 % et un écart type relatif de 15 %.

Supposant que l'incertitude établie pour le matériel de référence est une incertitude étendue U intervalle de confiance de 95%)

$$u'(C_{ref}) = \frac{2}{2} = 1\%$$

Remarque :

5.. Ceci présume que les incertitudes associées avec la préparation de la solution enrichie et l'enrichissement des tomates sont tous deux insignifiants. Ce qui est probablement le cas, mais sinon,  $u'(C_{ref})$  sera néanmoins encore seulement une contribution très faible à l'incertitude générale.

$u'(R_w) = 15\%$  (écart type relatif de reproductibilité intra-laboratoires).

Utilisant l'équation 4, et prenant un biais de 100 - % de récupération,

$$RMS'_{\text{biais}} = 20\%$$

De l'équation 3,  $u'(\text{biais}) = 20\%$

De l'équation 2,  $u' = 25\%$

De l'équation 1,  $U' = 50\%$

Le laboratoire pourrait rapporter un résultat comme étant de  $0,40 \pm 0.20$  mg/kg

Remarque :

6. Cette incertitude s'appliquerait aux résultats non corrigé pour récupération. Si, à la fin du programme analytique, les résultats étaient corrigés pour la récupération moyenne obtenue sur la période des trois mois d'analyse, alors,  $u'(\text{biais})$  doit refléter l'incertitude associée avec la récupération moyenne. Alors  $u'(\text{biais})$  peut être calculé comme l'incertitude type relative du facteur de récupération appliqué (l'incertitude de la récupération moyenne) combinée à l'incertitude type relative de la concentration enrichie,  $u'(C_{ref})$ .

$$\text{Incertainde type relative de la récupération moyenne, } u' \overline{Rec} = \frac{u'(R_w)}{\sqrt{n}}, \text{ pour}$$

$n$  = le nombre de répliques à partir desquelles la récupération moyenne est calculée.

$$u' \overline{Rec} = \frac{15}{\sqrt{14}} = 4\%$$

$$u'(\text{biais}) = \sqrt{u'(\overline{Rec})^2 + u'(C_{ref})^2}$$

$$\text{donc } u'(\text{biais}) = \sqrt{(4)^2 + (1)^2} = 4.1\%$$

Alors, à partir des équation 2 et 1, utilisant la valeur  $u'(R_w)$  de 15% calculée précédemment  $u' = 15,5$  et

$U' = 31\%$

Si les résultats ont été corrigés pour la récupération, le résultat devrait être rapporté comme étant

$0.40 \pm 0.12$  mg/kg

Remarque :

7. Cet exemple montre que si les résultats sont corrigés pour une récupération moyenne basée sur neuf ou plus expérience répliquée de récupération conduites au cours d'un programme analytique, utilisant un matériel de référence pour lequel la pureté est avec un haut niveau de certitude, une estimation raisonnable de mesure de l'incertitude peut être calculée à partir uniquement de l'écart type de reproductibilité intra-laboratoire.

*Références*

[1] Eurolab (2007), 'Mesure de l'incertitude revisitée: Approches alternatives pour l'évaluation de l'incertitude » Rapport technique 1/2007, [www.eurolab.org](http://www.eurolab.org)

[2] Magnusson B., Naykki T., Hovind H. et Krysell M (2003), 'Manuel pour le calcul de la mesure d'incertitude dans des laboratoires environnementaux », Rapport Nordtest TR537

[3] Thompson M et Lowthian PJ (1997), *Journal de AOAC International*, 80(3), 676-679.