

codex alimentarius commission



FOOD AND AGRICULTURE
ORGANIZATION
OF THE UNITED NATIONS

WORLD
HEALTH
ORGANIZATION



JOINT OFFICE: Viale delle Terme di Caracalla 00153 ROME Tel: 39 06 57051 www.codexalimentarius.net Email: codex@fao.org Facsimile: 39 06 5705 4593

Point 7(a) de l'ordre du jour

CX/PR 08/40/5

Mars 2008

PROGRAMME MIXTE FAO/OMS SUR LES NORMES ALIMENTAIRES

COMITE DU CODEX SUR LES RESIDUS DE PESTICIDES

Quarantième session

Hangzhou, Chine, 14 - 19 avril 2008

DOCUMENT DE TRAVAIL SUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES DES RESULTATS POUR LA DETERMINATION DES RESIDUS DE PESTICIDES

(Rédigé par IAEA)

INTRODUCTION

1. L'estimation des incertitudes de mesures (IM) dans l'analyse des résidus de pesticides, particulièrement à partir des premiers principes, est extrêmement laborieuse, car la détermination des résidus au niveau de trace (0,001 – 10 mg/kg) est souvent sujette à une variabilité analytique considérable. Afin de minimiser des conflits commerciaux internationaux résultant de possibles dépassements des limites réglementaires, l'estimation et le rapport IM sont essentiels pour démontrer l'équivalence des résultats d'analyse générés par les pays importateurs et exportateurs.

2. Les laboratoires disposent souvent de ressources limitées tant financières qu'en effectif du personnel mais disposent aussi souvent de trop peu de temps pour tester les échantillons. Dans le travail de laboratoire de routine, il est souvent difficilement applicable d'estimer des valeurs individuelles pour d'innombrables combinaisons produits/pesticides¹, en particulier lorsqu'une approche ascendante plus rigoureuse est utilisée. En conséquence il a été proposé dans ALINORM 07/03/24, par. 156-160 de développer un document de guidance simplifié pour l'estimation IM, c'est-à-dire, un document fondé sur les résultats de tests de compétence (PT), sur la méthode de validation et elle contrôle de qualité des données.

¹ Plus de 1000 pesticides sont connus dans le monde entier, plus de 220 pesticides ont un numéro de référence Codex.

Working documents will be uploaded onto the Codex website:

www.codexalimentarius.net/web/index_en.jsp

Delegates are kindly requested to bring with them to the meeting all documents which have been distributed, as the number of additional copies which can be made available at the session is limited.

3. Lors de la 39^{ème} réunion du CCPR, il est convenu que serait préparé un document de travail devant servir de base pour un document de guidance et que celui-ci serait présenté lors de la 40^{ème} réunion du CCPR. Le Comité déciderait alors s'il est opportun d'entreprendre de nouveaux travaux lors de cette session. Une plateforme pour le groupe de travail électronique (GTE) a été créée par IAEA pour faciliter l'avancement de la rédaction de l'avant-projet de document et pour lequel plusieurs délégués nationaux intéressés se sont ensuite inscrits (<http://elearning.iaea.org/ATutor/login.php>).

4. Il est prévu qu'un document de guidance fondé sur le document de travail soit développé en tenant compte des publications pertinentes et de la contribution apportée par les participants au GTE. C'est pourquoi les Etats membres Codex sont encouragés à impliquer leurs laboratoires officiels afin de permettre la participation d'experts et des parties intéressées. Le résultat devrait être un projet de ligne directrice simple se fondant sur des concepts empiriques directifs tels que formulés par Horwitz.

5. L'objectif du document de guidance est d'aider à faire comprendre et à adopter le concept d'incertitude dans les laboratoires chargés des analyses de résidus de pesticides. Les objectifs clé du document sont :

- (a) Etre en conformité avec ISO/IEC 17025;
- (b) étudier la grande complexité de l'analyse des résidus de pesticides (p.ex. plusieurs étapes de travail, ressources limitées, nombre élevé de combinaisons possibles produits/pesticides) ;
- (c) donner une orientation pratique et une guidance simple (p.ex. fondée sur des concepts empiriques directifs tels que formulés par Horwitz ;
- (d) ne pas étudier les incertitudes se rapportant à l'échantillonnage.

CONTEXTE

6. Le besoin qu'il y a en procédures de contrôle des analyses – et en conséquence la nécessité d'exprimer de IM quantitatives – est largement reconnu. La section technique de la norme ISO 17025 exige une IM qui soit un paramètre essentiel pour lesquels les laboratoires doivent établir des estimations². Cependant, une estimation routinière IM s'est révélée problématique dans de nombreux laboratoires de contrôle des produits alimentaires.

7. Plusieurs documents de guidance existants décrivent différentes approches pour l'estimation de l'incertitude de mesure. En ce qui concerne l'analyse de résidus de pesticides, des calculs ascendants en particulier sont perçus comme trop compliqués et extrêmement laborieux. Ceci peut en partie être dû au fait que le concept IM avait au départ été mis au point pour des mesures physiques, dont les facteurs d'influence et les paramètres analytiques sont limités et non pas facile à définir et à calculer. Le concept ne peut pas facilement être transposé pour des procédures d'analyse de résidus de produits chimiques complexes et à facteurs multiples.

8. Les méthodes pour les résidus de pesticides impliquent plusieurs procédés indépendants (a) préparation de l'échantillon, traitement et conservation, (b) extraction d'(es) analyte(s), (c) nettoyage, (d) seuil de détermination de/des analyte(s). Chaque procédure secondaire peut impliquer plusieurs étapes y compris la fragmentation de l'échantillon, le pesage, le pipetage, le calibrage etc. Chaque étape de la procédure et/ou de travail peu influencer les valeurs IM, diffère éventuellement d'un analyte à l'autre, d'un produit à l'autre et dépend probablement aussi de la concentration.

9. En conséquence, il existe encore trop peu de compréhension de la matière et une l'adoption du concept sur l'incertitude est incomplète. Il n'existe toujours pas de procédures courantes particulières pour l'analyse des résidus dans les produits alimentaires, avec sa diversité de facteurs d'influence. C'est pour cette

²Voir aussi norme ISO/IEC 17025, par. 5.10.3.1: En plus...les rapports de tests devront... inclure ce qui suit : 'c) lorsque applicable, une déclaration sur l'incertitude estimée de la mesure; information sur l'incertitude est nécessaire dans les rapports de tests lorsque celle-ci est pertinente pour la validité de l'application des résultats des tests, lorsque les instruction d'un client le requièrent, ou lorsque l'incertitude affecte la conformité avec une limite de spécification.'

raison qu'une guidance spécifique applicable à l'analyse des résidus de pesticides dans les aliments est jugée utile en vue d'une simplification et de l'acceptation probable du concept d'incertitude.

10. Tenant compte les lignes directrices et rapports pertinents (voir ci-dessous), en particulier en ce qui concerne les approches directives (du haut vers le bas) sur les IM, ce document de travail a pour but d'esquisser des directions spécifiques applicables aux résidus de pesticides dans les aliments et d'inclure plusieurs exemples pratiques.

CONCEPTS IM DANS L'ANALYSE DES RESIDUS DE PESTICIDES

11. Les difficultés se rapportant aux IM ont aussi été discutées au CCMAS en 2007 (voir ALINORM 07/30/23, par. 6-10). Bien que dans sa complexité l'analyse de résidus ne représente pas une préoccupation particulière, la question est perçue de même façon dans CX/MAS 07/28/2-Annexe 2. Le Royaume-Uni a préparé un document de guidance sur les IM, expliquant la situation et esbossant les différents développements en la matière. Dans les sections de A à L sont résumées et discutées les approches pertinentes principales reprises dans diverses publications. Cependant, une guidance spécifique n'est pas développée pour des procédures analytiques spéciales et l'approche applicable dans un objectif précis n'est pas non plus indiquée.

12. ISO/TS 21748 :2004³ fournit des concepts mathématiques supplémentaires, en particulier pour l'estimation des plages d'acceptation et de rejet entourant les valeurs analytiques ; cependant les approches simples d'amont en aval sont aussi discutées. Une affirmation importante et pertinente dans ce contexte est que la reproductibilité de déviation normale obtenue à partir d'une étude faite en commun est considérée comme une base valide pour l'évaluation des IM. Si la précision (ou la justesse) des données peut être utilisée, p.ex. en ce qui concerne une valeur de référence établie, fondée sur du matériel de référence (certifié), l'incertitude associée avec la déviation (bias) doit être incluse dans le budget IM. La procédure d'évaluation de l'incertitude conformément à ISO/TS 21748 comporte les éléments suivants :

- Répétitivité, reproductibilité et estimation de déviations provenant d'étude faites en commun.
- Déviation de laboratoire et précision dans ce qui est attendu sur base de l'étude commune.
- Déviation de laboratoire et précisions contrôlées ; effets combinés de façon appropriée pour former une estimation d'incertitude combinée

13. Dans la directive EA-4/16⁴ il est reconnu que 'On ne peut en général pas attendre des laboratoires qu'ils initient une recherche scientifique pour déterminer les incertitudes associées avec leurs mesures et tests'. La directive décrit entre autres l'utilisation de la validation et les données sur les performances de la méthode pour l'évaluation de l'incertitude. Les données accumulées au cours de la validation et la vérification des méthodes de tests, les études inter laboratoires conformément à ISO 5725, les données de contrôle de qualité accumulées et les programmes de tests de compétence caractérisent les performances de la méthode de test.

14. Le document SANCO⁵ (Directives ACQ) appuie cette ligne d'action en vue de l'évaluation IM associée aux résultats de compétence des tests. Le rapport technique Eurolab⁵ et le rapport NORDTEST⁶

³ Spécification techniques ISO/TS 21748:2004 : Guidance pour utilisation de répétitivité, reproductibilité et estimations d'exactitude dans l'estimation d'incertitude de mesure. Première édition 2004-03-15.

⁴Directives EA-4/16 EA sur l'expression de l'incertitude dans les tests quantitatifs, Décembre 2003 rev00

⁵ M H Ramsey et S L R Ellison (eds.) Eurachem/EUROLAB/ CITAC/Nordtest/AMC Guide: Mesure de l'incertitude provenant d'un échantillon : un guide des méthodes et approches Eurachem (2007). ISBN 978 0 948926 26 6. Disponible au secrétariat Eurachem.

⁶ Rapport Technique Eurolab n.1/2007, mars 2007, incertitude de mesure revisitée : approches alternatives pour l'évaluation de l'incertitude (www.eurolab.org)

Rapport TR⁷ 537 expose plus en détail entre autres l'utilisation d'une méthode de validation et de données PT pour l'estimation IM.

APPROCHES ALTERNATIVES

15. Un concept IM complet et faisable n'est pas fourni, en termes d'application pratique, par les directives existantes pour l'analyse de résidus de pesticides dans les produits alimentaires. Le calcul de budgets d'incertitudes pour des milliers de combinaisons produits/pesticides et des douzaines de méthodes d'analyse utilisées dans l'analyse des résidus de pesticides n'est pas pratique pour les opérations de routines des laboratoires. Des approches empiriques proposées récemment montrent des alternatives, aussi pour l'analyse de résidus de pesticides dans les produits alimentaires.

16. Une guidance simple et pratique utilisée pour déterminer les résidus dans les produits alimentaires pourrait être réalisée par le biais des concepts IM directifs. Les données de validation, la répétitivité, la reproductibilité, les résultats des programmes PT peuvent être utilisés pour une estimation IM applicable dans les laboratoires de contrôle des produits alimentaires.

17. Se fondant sur une série de programmes, les directives ACQ de la CE indiquent que des valeurs cibles actuelles étaient bien dans le même ordre de grandeur selon les différentes performances et critères de qualité. Par exemple, des valeurs dérivées de tests d'aptitude en fonction de l'utilisation (FFP – Fitness for Purpose), de l'équation Horwitz (voir annexe) et de déviation de norme calculées à partir des programmes PT de la CE, après rejet des observations extrêmes aberrantes (Q_n), exprimées en % étaient très similaires. En conséquence, l'évaluation des récents programmes PR de la CE démontrent qu'une variabilité FFP de 25% peut être acceptée comme étant une représentation saine des performances dans de telles circonstances. En conséquence, si l'on prend 25% de variabilité comme écart type cela conduit à une hypothèse de +/- 50% IM.

18. Si l'on accepte une approximation généralisée pour l'analyse à résidus multiples de pesticides, une approche généralisée directive peut résulter en des valeurs IM plus importantes que celles dérivées de chaque combinaison individuelle de pesticide/produit par des calculs systématiques ascendants. Cependant l'application d'une IM générique est considérablement plus pratique et plus facile à obtenir. Des valeurs généralisées, comme +/-50% IM, pourraient augmenter les marges de sécurité autour des LMR pour un certain nombre de pesticides. Ceci ferait une différence, en particulier lorsque l'on se rapproche des LMR/valeurs pivots. D'autre part, pour les laboratoires, cela pourrait permettre une rationalisation considérable du temps, des ressources et de la charge de travail qui autrement devrait être consacrée à une évaluation IM systématique ascendante.

Note : Des valeurs analytiques de récupération déviant de 100% ne sont pas correctes dans la plupart des cas. Ce manque de correction seul pourrait causer des différences pouvant aller jusqu'à 30%. Les incertitudes se rapportant à l'échantillonnage⁸ ne sont pas largement considérées en tant que telles, mais peuvent même être encore plus importantes. Les LMR aussi représentent le plus souvent des concentrations de résidus de 1/100 à 1/1000 en relation avec des niveaux pertinents de toxicologie, à moins qu'un dépassement ne concerne aussi de la Dose de référence aiguë. Dans ce contexte, on devrait pour cela se poser la question de savoir si une définition très précise des valeurs pivots et des zones de sécurité associées autour des LMR devraient être traitées avec une extrême rigueur.

DEVELOPPEMENT D'UNE GUIDANCE SPECIFIQUE SUR LES EVALUATIONS IM POUR LES ANALYSES DE RESIDUS DE PESTICIDES FONDEES SUR DES DONNEES EMPIRIQUES

⁷ Rapport NORDTEST TR 537, MANUEL POUR LE CALCUL DE L'INCERTITUDE DE MESURE DANS UN ENVIRONNEMENT DE LABORATOIRE, EDITION 2

⁸Guide des Editions M H Ramsey and S L R Ellison, Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC : incertitude des mesure provenant de l'échantillonnage : un guide des méthodes et approches Eurachem (2007). ISBN 978 0 948926 26 6 disponible au secretariat Eurachem.

19. Les données dérivées d'une méthode de validation systématique pour vérifier les valeurs de récupération et déviations standard associées caractérisant l'utilisation de méthodes analytiques peuvent être utilisées. Une guidance pratique étape par étape devrait contenir des exemples représentatifs des méthodes d'analyse généralement utilisées.

20. En termes pratiques, un document de guidance devrait contenir des données empiriques et des résultats de programmes PT. Les informations et données spécifiques suivantes pourraient être utilisées :

- La concentration RSDs dépendante conformément à Horwitz pourrait être utilisée pour l'estimation IM, p. ex. pour les matrices grasses, alors qu'une constante RSD de 25% pourrait devenir applicable pour les matrices non grasses pour la gamme de niveaux de traces pertinents.
- Suffisamment de données de la méthode de validation, y compris la récupération, la répétitivité et la reproductibilité.
- Tableaux de contrôle de données dérivés de l'application de routine de méthodes documentées.
- Participation aux programmes PT.

21. Mise en œuvre d'une approche simplifiée basée sur PT +/-50% ne devrait être utilisée que par des laboratoires individuels si la performance analytique et les critères de qualité peuvent être prouvés :

- Dans les laboratoires SD plus petits que les SD inter laboratoires
- Une participation réussie dans les programmes PT (score-z \leq 2/ pour 95%, score-z/3/ pour pas plus de 5% des valeurs).
- Petite méthode et/ou déviation de laboratoire pour les tests de récupération.
- Vérification de la performance analytique par une analyse régulière du matériel de référence approprié si disponible.

RECOMMANDATION / PROPOSITION

22. Comme il s'agit déjà d'une pratique émergente dans la CE et ailleurs, l'estimation directive (top-down) empirique de +/- 50% IM pourrait compléter un modèle de calcul mathématique ascendant (bottom-up) rigoureux si les critères de qualité empirique respectifs sont observés. En alternative, l'approche par la formule Horwitz pour l'estimation de concentration IM dépendante, basée sur l'évaluation des résultats d'une multitude de test entre laboratoires travaillant en collaboration, pourrait aussi être appliquée.

23. Il est proposé de poursuivre plus avant le développement d'une guidance spécifique pour l'application des concepts empiriques IM applicable en particulier dans le domaine de l'analyse des résidus de pesticides dans les produits alimentaires.

Note : Les laboratoires ne se sentant pas à l'aise avec ces approches empiriques ou pour lesquels une telle approche n'est pas jugée applicable, peuvent souhaiter appliquer le calcul étape par étape bottom-up (ascendant) pour générer des estimations d'incertitude individuelles distinctes spécifique comme celles données en référence⁹ et fournissant une guidance sur l'estimation IM bottom-up (ascendante), y compris le traitement des niveaux de résultats éventuellement en conflit avec les valeurs pivots¹⁰

⁹ Primairement : EURACHEM/CITAC Guide CG 4, Quantification des incertitudes dans la mesure analytique, deuxième édition, QUAM 2000.1

¹⁰ Guide EURACHEM/CITAC, Utilisation des informations sur l'incertitude dans l'estimation de conformité, Première édition 2007

ANNEXE: ESTIMATION IM PRATIQUE FONDÉE SUR DES APPROCHES DIRECTIVES (TOP-DOWN)

Limites

En général les tests de compétences ne sont pas effectués avec une fréquence suffisante pour fournir de bonnes estimations des performances de la mise en œuvre d'une méthode de test dans un laboratoire individuel. Cependant, dans les cas particuliers où :

- les types de sujets de tests utilisés dans le programme sont appropriés aux types de tests courants,
- les valeurs attribuées dans chaque série peuvent être tracées par rapport aux valeurs de référence appropriées et,
- l'incertitude associée avec la valeur attribuée est faible comparé avec variété de résultats observés,

la dispersion des différences entre les valeurs rapportées et les valeurs attribuées obtenues dans des séries répétées fournit une base pour l'évaluation de l'incertitude (voir références Eurolab et NORDTEST).

Une approche directive basée sur PT peut pour ces raisons être applicable lorsque des données PT l'appuient. Faisant référence aux programmes CE-PT, cette approche doit être différente pour des matrices et combinaisons de pesticide/matrice différentes.

D'autres combinaisons matrice/pesticide demanderont une évaluation IM séparée selon les lignes directrices et les approches mentionnées ailleurs.

Formules de calcul de base et statistiques pour les estimations IM fondées sur PT

L'écart type de reproductibilité dans un laboratoire est combinée avec des estimations de la méthode et de la déviation (bias) de laboratoire en utilisant les données PT :

$$U = k * u = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2}$$

alors que :

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2}$$

et :

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}}$$

et :

$$u(C_{ref}) = \frac{S_R}{\sqrt{n}}$$

avec :

U	=	Incertitude élargie
k	=	Facteur de couverture
u	=	Incertitude standard combinée
u(R _w)	=	Au sein du laboratoire

		écart type de reproductibilité dans laboratoire
$u(\text{bias})$	=	composante d'incertitude d'une méthode et déviation (bias) de laboratoire, estimée à partir de données PT
RMS_{bias}	=	racine carrée moyenne des valeurs déviantes
bias_i	=	déviations du composant i
$u(C_{\text{ref}})$	=	incertitude moyenne des valeurs attribuées
S_R	=	écart type de PT inter laboratoires
n	=	nombre moyen de participants PT

Application pratique

(1) Conditions préalables :

- Le laboratoire a démontré sa capacité technique à générer des résultats fiables aux niveaux de qualité exigée, p.ex. par :
 - validation saine des données pour la méthode d'analyse ;
 - données de contrôle de qualité acceptable, p.ex. tableaux de contrôle pour les différentes méthodes et composés ;
 - participation réussie aux programmes PT qui répondent aux critères de qualité conformément au Protocole Harmonisé¹¹, Guide ISO 43-1, etc. ;
 - Le laboratoire a été jugé comme fournissant de bonnes performances (p.ex. catégorie A, Suffisant, portée à 90%, p.ex., conformément évaluation PT dans la CE.

(2) Evaluation de l'incertitude en utilisant les données d'évaluation de laboratoire :

- identification des principales sources d'incertitude (pesage, calibrage, pureté, température, volume du verre,...) ;
- Evaluation de l'ordre de grandeur de la variabilité des opérations basiques de laboratoire en rapport avec la variabilité générale de la procédure.
- résultat attendu :
 - variabilité presque négligeable des opérations basiques de laboratoire;
 - Variabilité aléatoire d'un tour à l'autre comme principale source IM
- estimation of overall bias and recoveries from in-house validation experiments (fortification, spiking, reference materials, ...):
- estimation de déviation générale et récupération des expériences de validation dans la maison (fortification ensemencement, matériel de référence,...)
 - la moyenne de l'écart type relative qui en résulte pris comme incertitude relative est associée avec les variations aléatoires ;
 - pas de déviation importante.

(3) Comparaison avec les résultats PT :

- Séries de tours PT avec de légères variations de concentrations et matrices ;
- L'écart type pour les différences relatives des données valides est comparable à l'écart type relatif attendu (comparaison des résultats PT avec les données réelles de laboratoire)

¹¹ M Thompson, S L R Ellison, R. Wood ; Le protocole international harmonisé pour le test de compétence des laboratoires d'analyse chimique (Rapport technique IUPAC) ; Pure Appl. Chem. 78(1)145-196(2006)

- (4) Vérification des estimations d'incertitude
- contrôles utilisant la précision observée dans le laboratoire,
 - contrôles utilisant des matériels de référence certifiés ou des matériels de test appropriés
 - contrôles utilisant des méthodes de référence
 - contrôles fondés sur les résultats de PT (y compris données QA ou audits de mesure) ;
 - contrôles fondés sur une comparaison des résultats d'autres laboratoires ;
 - Comparaison avec d'autres estimations d'incertitude basées sur des approches différentes ou des données différentes ;
- (5) Conclusion:
- Les données PT peuvent apporter un bon soutien pour l'estimation IM de laboratoire, basée sur les données de validation ;
 - Les données PT peuvent constituer la base d'estimation IM, en utilisant la dispersion des différences relatives.

Evaluation des estimations d'incertitudes par rapport aux résultats PT

Le contrôle de la qualité des estimations d'incertitudes peut utiliser la formule de score zeta (ζ)

$$\zeta = \frac{x - x_a}{u(x)^2 + u(x_a)^2}$$

Avec :

x = résultat de laboratoire

x_a = valeur attribuée

u(x) = incertitude type des résultats de laboratoire

u(x_a) = incertitude type des valeurs attribuées

Les incertitudes sont considérées comme surestimées si $|\zeta|$ est substantiellement inférieur à 2 ; correcte si $|\zeta|$ se situe entre 0 et 2 ; sous-estimées si $|\zeta|$ dépasse fréquemment 2. Equivalent au score zeta, le chiffre E_n ($E_n = \zeta / 2$) peut être calculé en remplaçant les incertitudes élargies U ((x_a)) et U(x_a) dans la formule ci-dessus.

Estimation IM fondée sur les formules Horwitz

De même que l'approche fondée sur PT, IM peut être estimée en utilisant les formules empiriques Horwitz (il existe des expressions équivalentes différentes). Ces expressions généralisées sont utilisées sur base d'une infinité de données empiriques inter-laboratoires comparées. Cette approche tient compte que les valeurs IM attendues dépendent du niveau de résidus, p.ex. : plus la concentration de résidu est élevée, plus faible sera IM prévue. L'approche Horwitz est exprimée par l'équation suivante :

$$RSD_R = 2^{1-0.5 \log c} = 2 * c^{-0.1505}$$

avec:

RSD_R = écart type relatif attendu (%)

c = concentration de l'analyte (exprimé en kg/kg,
p.ex. , 0.01 mg/kg = 0.00000001 kg/kg)

En conséquence, en plaçant des chiffres réels dans la formule ci-dessus on obtient des valeurs de concentration RSD_R dépendantes comme par exemple :

$$0.01 \text{ mg/kg} \Rightarrow 32.0 \%$$

$$0.1 \text{ mg/kg} \Rightarrow 22.6 \%$$

$$1 \text{ mg/kg} \Rightarrow 16.0 \%$$

Ces valeurs RSD_R des niveaux de concentration respectifs peuvent être transformées en IM en le multipliant par un facteur de couverture approprié, normalement $k = 2$. Les avantages de ce concept¹² incluent l'incorporation de la déviation de laboratoire parce que la variabilité du laboratoire est aussi aléatoire ; les écarts générés par différents laboratoires ont été inclus ; l'équation Horwitz a été considérée comme applicable à toutes les concentrations, méthodes et analytes.

Les désavantages associés avec l'approche sont qu'il faut disposer de suffisamment de données appropriées comme base d'estimation d'une relation valide entre concentration et incertitude, étant donné que les données Horwitz provenaient d'une gamme très diversifiée d'essais fait en collaboration avec des concentrations variant de 0.05 $\mu\text{g/kg}$ et 60%, ne concernant pas que des pesticides. Les méthodes prescrites ont été utilisées et les données PT n'étaient pas comprises. Les estimations d'incertitude qui en ont résulté sont en conséquences basées sur la distribution des écarts types entre laboratoires.

Résumé

Avec les hypothèses et conditions préalables esquissées pour les programmes PT et les performances de laboratoire, fondées sur les approches directives, une estimation IM de +/- 50% comme valeur généralisée peut représenter une approximation acceptable et pratique pour le travail quotidien des laboratoires effectuant des analyses de résidus de pesticides dans les produits alimentaires.

¹² L. Alder et al. : Estimation de l'incertitude de mesure dans l'analyse de résidus de pesticides. JAOAC International, Vol. 84, n. 5, 2001, 1569-1577