

commission du codex alimentarius



ORGANISATION DES NATIONS
UNIES POUR L'ALIMENTATION
ET L'AGRICULTURE

ORGANISATION
MONDIALE
DE LA SANTÉ



BUREAU CONJOINT: Viale delle Terme di Caracalla 00100 ROME Tél: +39 06 57051 www.codexalimentarius.net Email: codex@fao.org Facsimile: 39 06 5705 4593

Point 4 a) de l'ordre du jour

CX/MAS 01/4

**PROGRAMME MIXTE FAO/OMS SUR LES NORMES ALIMENTAIRES
COMITE DU CODEX SUR LES METHODES D'ANALYSE ET D'ECHANTILLONNAGE**

23ème Session

Budapest, Hongrie, 26 Février – 2 Mars 2001

**CRITERES D'EVALUATION DES METHODES D'ANALYSE ACCEPTABLES
AUX FINS DU CODEX**

**AVANT-PROJET DE DIRECTIVES RELATIVES A L'APPLICATION DE LA METHODE
FONDEE SUR DES CRITERES PAR LE COMITE SUR LES METHODES D'ANALYSE ET
D'ECHANTILLONNAGE**

(A l'étape 3 de la Procédure)

Historique

Le Comité sur les méthodes d'analyse et d'échantillonnage a considéré l'application des critères pour évaluer les méthodes d'analyse acceptables au cours de plusieurs sessions depuis 1992. Suite à l'examen de cette question à la 20ème session du Comité (1995), la 43ème session du Comité Exécutif (1996) a approuvé de nouveaux travaux sur les « Critères d'évaluation des méthodes d'analyse acceptables aux fins du Codex » en termes généraux (ALINORM 97/3 et Annexe III).

La 22ème session du Comité sur les méthodes d'analyse et d'échantillonnage est convenue de préparer des directives de travail pour la mise en place de la démarche par critères. Le Comité a demandé au Royaume-Uni de préparer, avec l'aide de l'Allemagne, de l'Australie, du Canada, des Etats-Unis, de la Finlande, de la France, de la Norvège, des Pays-Bas et du Secrétariat du Codex, un projet de directives pour examen à sa prochaine session. Il faudra en rédigeant ce document tenir compte du contenu des *Recommandations relatives à une liste de contrôle des informations requises pour évaluer en vue de leur confirmation les méthodes d'analyse et d'échantillonnage*. Si le document doit contenir des exemples, ils devront fournir des instructions pratiques pour l'application de la démarche-critères.

Les travaux sur les critères ayant été approuvés en termes généraux par le CCEXEC, les Directives sont distribuées par la présente pour observations à l'étape 3. Cependant, la confirmation du CCEXEC peut être nécessaire concernant le développement de directives et leur statut futur. Le Comité devra clarifier si ce texte doit être développé comme Directives du Codex pour donner des conseils aux gouvernements et par conséquent pour inclusion dans le Volume 13 du Codex ou comme instructions aux Comités du Codex figurant dans le Manuel de Procédure.

Les gouvernements et les organisations internationales qui souhaitent présenter des observations doivent les envoyer par écrit au Secrétaire, Commission du Codex Alimentarius, Programme mixte FAO/OMS sur les normes alimentaires, FAO, Viale delle Terme di Caracalla, 00100 Rome (Italie), avec copie à Dr. Mária Váradi, Central Food Research Institute (KÉKI), Herman Ottó út 15, H-1022 Budapest, Fax : +361 212 9853 ou 361 355 8928, Email : m.varadi@mail.cfri.hu, **avant le 15 Janvier 2001.**

Note: En ce qui concerne les litiges, le statut des discussions et l'opinion du Comité sur les systèmes d'inspection et de certification des importations et des exportations alimentaires seront présentés dans un document séparé (CX/MAS 01/4 - Add.2).

INTRODUCTION

1. Lors de récentes sessions du Comité du Codex sur les méthodes d'analyse et d'échantillonnage, des documents ont été examinés dans lesquels étaient présentés les arguments en faveur de l'amendement de la procédure Codex actuelle selon laquelle les valeurs numériques fixées dans les normes Codex sont déterminées à l'aide de méthodes prescrites d'échantillonnage et d'analyse. Ces méthodes sont élaborées et adoptées conformément aux procédures Codex. Il a été fait état des diverses critiques formulées à l'encontre de cette procédure Codex, en particulier des suivantes:

1. L'analyste n'a plus de liberté de choix et, dans certains cas, il se trouve contraint d'appliquer une méthode qui ne convient pas;
 2. Cette procédure interdit l'usage de l'automatisation;
 3. Il est difficile, sur le plan administratif, de remplacer une méthode qui s'est révélée insatisfaisante ou moins efficace qu'une autre méthode disponible.
2. Le Comité a approuvé le principe d'une nouvelle démarche pour l'adoption d'une série définie de critères auxquels devraient satisfaire les méthodes, sans pour autant confirmer expressément telle ou telle méthode.⁽¹⁾
3. Le Comité est convenu de ce qui suit:

1. Cette "démarche-critères" est plus souple que la procédure adoptée actuellement par le Codex, et dans le cas de méthodes n'appartenant pas à la catégorie des méthodes-critères, elle évite de devoir examiner et approuver une série de méthodes du type III. Le Comité a reconnu que la confirmation d'une série de méthodes du type III pour un dosage spécifique est assez rare dans la pratique, ce qui réduit l'efficacité du système Codex actuel de confirmation des méthodes;

2. Dans certains secteurs de l'analyse alimentaire, il existe de nombreuses méthodes dont les caractéristiques répondent aux exigences du Codex, mais que le CCMAS et la Commission ne prennent pas en considération faute de temps;

3. L'adoption d'une démarche plus générale permettrait d'incorporer ces méthodes dans le système Codex, sans toutefois entraver les progrès réalisés par la communauté analytique;

4. Il pourrait demeurer nécessaire de prescrire une seule méthode de référence (type II) dans les cas de litige, mais la démarche-critères proposée pourrait en tout cas s'appliquer aux actuelles méthodes de type III.

CRITÈRES D'ÉVALUATION DES MÉTHODES D'ANALYSE ACCEPTABLES AUX FINS DU CODEX

4. Le Comité a demandé au Royaume-Uni de préparer, avec l'aide de l'Allemagne, de l'Australie, du Canada, des États-Unis, de la Finlande, de la France, de la Norvège, des Pays-Bas et du Secrétariat du Codex, un projet de directives pour examen à sa prochaine session. Il faudra en rédigeant ce document tenir compte du contenu des *Recommandations relatives à une liste de contrôle des informations requises pour évaluer en vue de leur confirmation les méthodes d'analyse et d'échantillonnage*

5. Le Groupe de travail a rédigé des "Directives et instructions de travail pour faciliter l'application de la démarche des critères à la sélection des méthodes d'analyse aux fins du Codex", ci-jointes en Annexe I du présent document.¹

MESURES RÉTROACTIVES

9. Un grand nombre de méthodes ont déjà été adoptées par le Codex. Il est proposé de les laisser telles quelles et, si la démarche-critères est adoptée, de ne présenter sous forme de critères que les méthodes qui doivent encore être élaborées en normes Codex ou confirmées par le CCMAS.

Note du Secrétariat: Le Secrétariat souhaite attirer l'attention sur le fait que le texte proposé, en tant que Directives dans le Manuel de Procédure de la Commission du Codex Alimentarius, ne pourrait pas être appliqué par les gouvernements membres, sur le plan national, bilatéral ou dans d'autres forums. Le Comité peut prendre l'occasion de réviser les directives afin de les développer comme une recommandation officielle du Codex

ANNEXE I: AVANT-PROJET DE DIRECTIVES ET INSTRUCTIONS DE TRAVAIL POUR FACILITER L'APPLICATION DE LA DÉMARCHE DES CRITÈRES À LA SÉLECTION DES MÉTHODES D'ANALYSE AUX FINS DU CODEX

INTRODUCTION ET HISTORIQUE

Historiquement, la Commission du Codex Alimentarius a confirmé des méthodes d'analyse spécifiques aux fins du Codex. Ces méthodes d'analyse doivent répondre à des critères de qualité spécifiés dans le Manuel de Procédure. Cependant, la Commission a récemment adopté la "démarche critères" (basée sur la performance) pour l'approbation des méthodes d'analyse aux fins du Codex dans certaines situations. Cette démarche permet la confirmation des critères pour les méthodes par la Commission plutôt que l'adoption de méthodes d'analyse spécifiques.

Ces directives définissent des instructions de travail indiquant comment et quand cette nouvelle démarche devrait être utilisée par les Comités du Codex sur les produits lorsqu'ils recommandent des méthodes d'analyse à confirmer par le Comité du Codex sur les méthodes d'analyse et d'échantillonnage, et leur approbation finale par la Commission.

SYSTÈME ACTUEL

La procédure actuelle pour l'adoption de méthodes d'analyse au sein du système Codex impose au CCMAS d'examiner et de confirmer les méthodes d'analyse proposées par les Comités s'occupant de produits lorsqu'ils élaborent leurs normes Codex. Le CCMAS peut en outre proposer des méthodes d'analyse d'application générale (par exemple, pour les éléments traces). Les méthodes d'analyse proposées par les Comités s'occupant de produits ou par le CCMAS peuvent être du type I, II, III ou IV; ces types sont définis dans les directives concernant les méthodes d'analyse et d'échantillonnage du Codex qui figurent dans le Manuel de procédure de la Commission du Codex Alimentarius ⁽³⁾. On y reconnaît qu'il existe essentiellement deux sortes de méthode d'analyse, à savoir:

- ◆ les procédures critères ou empiriques, où le résultat de l'analyse dépend de la méthode utilisée (par exemple, la détermination des "matières grasses" dans un aliment); et
- ◆ la détermination d'une substance chimique discrète où le résultat de l'analyse ne dépend pas en principe de la méthode utilisée (appelée parfois méthode rationnelle).

En outre, pour des méthodes d'analyse particulières, la préférence devrait être donnée à celles dont la fiabilité a été établie compte tenu des critères suivants, choisis selon le cas:

- ◆ spécificité
- ◆ exactitude
- ◆ précision; répétabilité intralaboratoire des résultats (dans un laboratoire), reproductibilité interlaboratoires des résultats (dans un laboratoire et dans plusieurs laboratoires)
- ◆ limite de détection
- ◆ sensibilité
- ◆ utilité pratique et applicabilité dans des conditions normales de laboratoire
- ◆ autres critères pouvant être choisis en fonction des besoins.

De plus,

- ◆ la méthode devrait être choisie en fonction de son utilité pratique et la préférence accordée aux méthodes applicables aux fins de routine,
- ◆ toutes les méthodes d'analyse proposées doivent être directement appropriées à la norme Codex à laquelle elles sont destinées,
- ◆ les méthodes d'analyse applicables uniformément à divers groupes de produits devraient être préférées aux méthodes qui ne sont applicables qu'à des produits individuels,
- ◆ il convient d'accorder la préférence aux méthodes officielles d'analyse élaborées par des organisations internationales s'occupant elles-mêmes d'une denrée alimentaire ou d'un groupe de denrées alimentaires.

¹ Le Secrétariat a apporté quelques modifications pour assurer la conformité des exemples avec les normes et textes apparentés adoptés par le Codex.

LA NOUVELLE DÉMARCHE

La nouvelle démarche ne s'appliquera qu'à la détermination des substances chimiques à analyser (c'est-à-dire les méthodes du type II et III). Néanmoins, il faut noter que la plupart des méthodes empiriques (c'est-à-dire les méthodes du type I) ont déjà été adoptées par la Commission du Codex Alimentarius. Les méthodes empiriques spécifiques déjà adoptées par la Commission restent attachées à la norme appropriée. Elles n'ont pas besoin d'être réexaminées, à moins que la norme elle-même ne fasse l'objet d'un nouvel examen. Dans ce cas, le Comité du Codex s'occupant de produits devra encore recommander une seule méthode de type I qui sera évaluée par le Comité du Codex sur les méthodes d'analyse et d'échantillonnage en toute objectivité.

Lorsqu'un Comité du Codex s'occupant de produits a élaboré une norme et la méthode d'analyse qui s'y rapporte, il doit décider si la méthode qui doit aussi être élaborée est une procédure empirique de type I, une procédure rationnelle de type II/III ou une procédure de type IV. Le Comité du Codex s'occupant de produits devra alors poursuivre ses travaux comme suit:

Méthode de type I

Dans le système actuel, il s'agit d'une méthode qui définit une valeur qu'il n'est possible d'obtenir qu'aux termes de la méthode *per se* et qui est, par définition, la seule utilisée pour établir la valeur acceptée de l'élément mesuré.

La procédure pour les méthodes de type I reste inchangée, c'est-à-dire que des méthodes spécifiques sont jointes à la norme de produit, puis considérées pour confirmation par le CCMAS. S'agissant de méthodes empiriques, c'est-à-dire de méthodes dont le résultat est étroitement lié à la méthode utilisée pour l'obtenir, il n'est pas opportun de séparer la spécification et la méthode employée pour déterminer la spécification.

Le Comité s'occupant de produits choisira la méthode appropriée de type I comme il le fait actuellement. Celle-ci devra répondre aux critères ci-dessus. Elle sera transmise au CCMAS pour examen et confirmation. Il n'y aura pas de changement par rapport au système actuel.

Le nombre de méthodes de type I que le CCMAS sera appelé à confirmer, devrait diminuer dans les années à venir, car le nombre de critères liés à des produits spécifiques sans méthodes correspondantes diminue. Au plan international, on a tendance à considérer que l'innocuité des produits alimentaires a davantage d'importance que les aspects liés à la composition et au produit. Le Codex suit cette tendance, et la majorité des méthodes proposées par des Comités "actifs" du Codex vise donc une substance chimique discrète identifiable (c'est-à-dire que ce sont des méthodes de type II ou III). En outre, il semble qu'il y ait "peu" de méthodes différentes pour chaque procédure empirique spécifique, de sorte que le point de vue analytique demeure relativement "stable" dans le temps.

Méthodes de type II et III

Type II: Méthode de référence. Dans le système actuel, c'est celle que l'on désigne comme méthode de référence, lorsque les méthodes du type I ne sont pas applicables. On devrait la choisir parmi les méthodes du type III (définies ci-après). On devrait recommander son emploi dans les cas de litige et aux fins d'étalonnage.

Type III: Méthode de remplacement approuvée. Dans le système actuel, c'est une méthode qui répond à tous les critères définis par le Comité du Codex sur les méthodes d'analyse et d'échantillonnage aux fins de contrôle, d'inspection ou de réglementation.

Le Comité du Codex s'occupant de produits pourra continuer de proposer une méthode d'analyse appropriée pour la substance chimique à déterminer, ou mettre au point une série de critères auxquels chaque méthode devra se conformer. On s'attend toutefois à ce que le Comité du Codex s'occupant de produits trouve plus facile de recommander une seule méthode et de demander au CCMAS de "convertir" cette méthode en un critère approprié. Le critère sera ensuite confirmé par le CCMAS et fera partie intégrante de la norme de produit Codex remplaçant la méthode d'analyse recommandée. Si le Comité du Codex s'occupant de produits décide d'élaborer lui-même le critère au lieu de laisser cette tâche au groupe de travail du CCMAS chargé de la confirmation, il devra suivre les instructions données pour l'élaboration de critères spécifiques, comme indiqué ci-après. Ces critères doivent être approuvés/recommandés pour la détermination en question.

Cependant, la responsabilité principale de présenter des méthodes d'analyse et des critères appartient aux comités sur les produits. Si un comité sur les produits ne peut pas fournir une méthode d'analyse ou des critères malgré de nombreuses demandes, alors le CCMAS peut fournir une méthode appropriée et "convertir" cette méthode en critères approuvés.

Lorsque le CCMAS confirme, ou recommande, une méthode de type II ou de type III, il examine l'applicabilité de la méthode dans une situation donnée. Parfois, plusieurs méthodes pour le même dosage sont examinées par le CCMAS en vue de confirmation: l'une d'entre elles sera retenue, sur des bases souvent arbitraires, comme méthode du type II, les autres étant classées comme méthodes de type III.

Dans l'avenir, toute méthode dont on pourra prouver qu'elle répond aux caractéristiques d'analyse données sera "approuvée" aux fins du Codex en tant que méthode de type III.

Les caractéristiques d'analyse Codex "approuvées" comprendront au minimum les critères numériques ci-après ainsi que les critères généraux indiqués dans le Manuel de procédure du Codex:

- précision (dans un laboratoire et dans plusieurs laboratoires, mais dérivant de données d'essais interlaboratoires plutôt que de considérations sur l'incertitude des mesures)
- récupération
- sélectivité (effets d'interférence, etc.)
- applicabilité (matrice, fourchette de concentration et préférence accordée aux méthodes "générales")
- limites de détection/détermination, s'il convient pour la détermination considérée.
- linéarité

Normalement, le CCMAS produira les données correspondant aux critères indiqués ci-dessus dans le cadre d'un groupe de travail ad hoc chargé de la confirmation, mis en place sous les auspices du Comité à chacune de ses sessions. Le CCMAS a défini les termes à employer pour chacune des caractéristiques à évaluer. Cette terminologie est indiquée dans l'Annexe II. Une fois que les critères auront été établis, il ne sera plus nécessaire de faire la distinction entre les méthodes de type II et celles de type III: toutes les procédures conformes aux critères établis seront également valides. Cependant, le laboratoire devra démontrer que quelle que soit la méthode utilisée, son application correspond aux normes de qualité des laboratoires telles qu'elles sont adoptées à présent par la Commission du Codex Alimentarius.

[**Note:** les situations de litige restent à résoudre. Quelques pays préféreraient identifier une méthode du Type II dans le cadre du système Codex, d'autres préfèrent une équivalence complète des méthodes en assumant que le laboratoire est "sous contrôle".]

Beaucoup de données requises par le CCMAS devraient lui être fournies par les comités sur les produits, suite à l'adoption de la liste de contrôle nécessaire pour évaluer les méthodes d'analyse soumises pour confirmation au Comité du Codex sur les méthodes d'analyse et d'échantillonnage.

Dans la pratique il convient de noter que cette information est rarement ou jamais fournie par les comités sur les produits.

Note : afin d'être complet, la liste est attachée en Annexe III mais elle ne figurera pas dans le projet final.

Méthodes de type IV

Dans le système actuel, il s'agit d'une méthode traditionnelle ou encore d'une méthode d'application récente, mais pour laquelle on n'a pas encore déterminé les critères exigés par le Comité du Codex sur les méthodes d'analyse et d'échantillonnage.

Les méthodes de type IV continueront d'être traitées comme elles le sont actuellement, c'est-à-dire que le CCMAS en "prendra note" sans toutefois les confirmer officiellement. Les méthodes de type IV peuvent devenir des méthodes de type I, II et III.

Les méthodes du type IV continueront à être traitées à part en tant que procédures provisoires. Il ne sera pas possible de les transformer en critères car leurs caractéristiques de précision seront inconnues: les méthodes du type IV n'ont pas fait l'objet d'un essai interlaboratoires. [**Note:** un processus pour l'élaboration de procédures internes de validation des méthodes est actuellement mis au point au plan international. Une fois élaborées, ces procédures pourront être considérées par le CCMAS comme une norme de qualité appropriée pour les méthodes d'analyse de type IV]

CONVERSION DE MÉTHODES D'ANALYSE SPÉCIFIQUES EN CRITÈRES MÉTHODOLOGIQUES PAR LE CCMAS

Le CCMAS confirme des méthodes d'analyse spécifiques qui lui sont transmises par les Comités du Codex s'occupant de produits. Il recommande également l'adoption de certaines méthodes générales d'analyse

Codex qui ne sont pas liées à une norme de qualité spécifique. Le CCMAS prendra les informations qui devraient lui être fournies par le Comité du Codex chargé de la confirmation de la méthode, et les convertira en caractéristiques d'analyse généralisées appropriées. Le Comité convertira en critères les méthodes de type II et III qui lui sont envoyées en vue de confirmation.

Pour que la conversion puisse être effectuée, des informations sur les critères suivants seront nécessaires:

- ◆ exactitude
- ◆ applicabilité (matrice, fourchette de concentration et préférence accordée aux méthodes “générales”) limite de détection limite de détermination
- ◆ précision; répétabilité intralaboratoire des résultats (dans un laboratoire), reproductibilité interlaboratoires des résultats (dans un laboratoire et dans plusieurs laboratoires), mais dérivant de données d’essais interlaboratoires plutôt que de considérations sur l’incertitude des mesures
- ◆ récupération
- ◆ sélectivité
- ◆ sensibilité
- ◆ spécificité (effets d’interférence, etc.)
- ◆ linéarité

Ces termes, et d'autres encore, sont définis dans l'Annexe I. Les définitions sont accompagnées s'il y a lieu de remarques, ainsi que des valeurs numériques acceptables proposées.

Le CCMAS évaluera la performance d’analyse réelle de la méthode qui a été obtenue au stade de la validation. Cette évaluation tiendra compte des caractéristiques de précision appropriées obtenues lors des essais interlaboratoires éventuellement effectués sur la méthode considérée et des résultats d’autres travaux de mise au point réalisés au cours de l’élaboration de la méthode. La série de critères ainsi élaborée fera partie intégrante du rapport du CCMAS et sera incorporée dans la norme de produit Codex appropriée.

En outre, le CCMAS identifiera des valeurs numériques pour les critères auxquels il souhaiterait que ces méthodes se conforment, c’est-à-dire que son action sera aussi bien proactive que réactive.

ACCEPTABILITÉ DES VALEURS UTILISÉES

Les définitions nécessaires pour la mise en pratique des directives figurent dans le Manuel de procédure du Codex, avec l'ajout des remarques formulées dans l'Annexe II.

MESURES RÉTROACTIVES

Un grand nombre de méthodes ont déjà été adoptées par le Codex. Il est proposé de les laisser telles quelles et, si la démarche-critères est adoptée, de ne présenter sous forme de critères que les méthodes qui doivent encore être élaborées en normes Codex ou confirmées par le CCMAS, excepté dans les cas où des méthodes multiples sont considérées pour confirmation comme méthodes du type III par le CCMAS, par exemple pour la détermination des éléments trace.

ANNEXE I: TERMINOLOGIE ANALYTIQUE UTILISÉE PAR LE CODEX ET RENSEIGNEMENTS SUR LES VALEURS NUMÉRIQUES ACCEPTABLES

La terminologie analytique utilisée par le Codex figure dans le Manuel de procédure de la CCA. Les amendements ou les ajouts à y faire sont indiqués ci-après, avec des renseignements concernant les termes qui peuvent être utilisés pour l’élaboration des critères:

TERMINOLOGIE

Le Manuel de procédure donne la définition des termes suivants:

- ◆ Exactitude
- ◆ Applicabilité
- ◆ Précision
- ◆ Sélectivité
- ◆ Sensibilité

AUTRES TERMES POUVANT ETRE UTILISES DANS LA DEMARCHE-CRITERES

Limite de détection

La limite de détection est définie conventionnellement comme échantillon à blanc + 3σ , où σ est l'écart type de l'indice de valeur de l'échantillon à blanc.

Cependant, une définition alternative qui répond à la plupart des objections à l'approche ci-dessus (à savoir la grande variabilité à la limite de mesure ne peut pas être résolue) est de se baser sur l'écart-type arrondi de la reproductibilité lorsqu'il n'est plus sous contrôle ($3\sigma_R = 100\%$; $3\sigma_R = 33\%$, arrondi à 50% du fait de la grande variabilité). Une telle valeur est directement liée à l'analyte et au système de mesure et n'est pas basé sur le système de mesure local.

Limite de détermination

Comme pour la limite de détection, mais on retient 6σ ou 10σ plutôt que 3σ .

Cependant, une définition alternative similaire à celle de la limite de détection consiste à utiliser $\sigma_R = 25\%$. Cette valeur ne diffère pas beaucoup de celle de la limite de détection car la limite supérieure de la limite de détection se confond sans distinction avec la limite inférieure de la limite de détermination

Récupération

C'est la partie de la quantité de substance à analyser présente ou ajoutée au matériau d'essai qui est extrait et présenté pour la mesure.

Sélectivité

La sélectivité est la capacité d'une méthode à déterminer un ou des analyte(s) particulier(s) dans des mélanges ou des matrices sans interférences d'autres composants.

La sélectivité est le terme recommandé en chimie analytique pour exprimer la capacité d'une méthode individuelle à déterminer le ou les analyte(s) en présence d'interférences d'autres composants. La sélectivité peut être graduée. L'utilisation du terme "spécificité" pour le même concept doit être découragée car elle crée souvent une confusion.

Evaluation de l'acceptabilité des caractéristiques de précision d'une méthode d'analyse

Les valeurs de répétabilité et de reproductibilité calculées peuvent être comparées avec les méthodes existantes. Si ces valeurs sont satisfaisantes, la méthode peut être utilisée comme méthode validée. S'il n'y a pas de méthode avec laquelle on peut comparer les paramètres de précision, les valeurs théoriques de répétabilité et de reproductibilité peuvent être calculées à l'aide de l'équation d'Horwitz.

Equation d'Horwitz: $RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$

Les valeurs sont les suivantes:

Taux de concentration		RSD_R
1	(100%)	2
10^{-1}		2.8
10^{-2}	(1%)	4
10^{-3}		5.6
10^{-4}		8
10^{-5}		11
10^{-6}	(ppm)	16
10^{-7}		23
10^{-8}		32
10^{-9}	(ppb)	45

Horwitz a obtenu cette équation après avoir étudié les résultats de nombreux essais interlaboratoires (environ 3 000). Bien qu'elle représente les valeurs RSD_R moyennes et soit une approximation de la précision possible qui peut être atteinte, les points de données provenant d'essais interlaboratoires "acceptables" se

situent dans une fourchette plus ou moins égale au double des valeurs tirées de cette équation. Cette courbe idéale est indépendante de la nature de la substance à analyser ou de la technique d'analyse qui a été utilisée pour prendre la mesure. En général, les valeurs prises sur cette courbe sont indicatives de la précision qu'il est possible d'obtenir et qui est acceptable d'une méthode d'analyse par différents laboratoires. Son emploi permet d'évaluer, de manière satisfaisante et simple, l'acceptabilité de la précision de la méthode.

Elle pourrait être démontrée d'une manière commode pour toute association particulière méthode/concentration en calculant les valeurs HORRAT, c'est-à-dire:

Ho_r La valeur HORRAT pour la répétabilité est la valeur RSD_r observée divisée par la valeur RSD_r estimée à l'aide de l'équation d'Horwitz en supposant que $r=0.66R$.

Ho_R La valeur HORRAT pour la reproductibilité est la valeur RSD_R observée divisée par la valeur RSD_R calculée à l'aide de l'équation d'Horwitz.

Valeurs inférieures à 120µg/kg

Il convient de noter que l'équation a été recalculée à la lumière d'essais interlaboratoires récents. Ceci a été récemment publié par Thompson¹, qui recommande que pour les valeurs inférieures à 120µg/kg, une valeur constante de l'écart-type relatif de 22% soit utilisé

Référence

1. "Recent Trends in Inter-Laboratory Precision at ppb and sub-ppb Concentrations in Relation to Fitness for Purpose Criteria in Proficiency Testing", M. Thompson, *Analyst*, 2000, **125**, 385-386.

ANNEXE II : EXEMPLES

Les exemples suivants proviennent de documents CCMAS ou EU.

Critères généralisés du CCMAS pour les éléments trace :

Paramètre	Valeur/Observation
Applicabilité	Toutes denrées
Limite de détection	Pas plus d'un vingtième de la valeur de spécification
Limite de détermination	Pas plus d'un dixième de la valeur de spécification
Précision	Les valeurs HORRAT _T et HORRAT _R inférieures à 2 dans l'essai interlaboratoires de validation
Récupération	80% - 105%
Spécificité	Aucune interférence croisée n'est permise

c'est-à-dire que n'importe quelle méthode peut être utilisée à condition que dans l'essai de validation, elle réponde aux critères ci-dessus.

Les mêmes critères peuvent être établis pour chacun des éléments traces énumérés aux tableaux 1 et 2.

Les caractéristiques de performance des méthodes qui peuvent être incluses dans la Directive de la Commission EU établissant les méthodes d'échantillonnage et d'analyse pour le contrôle officiel des niveaux maximaux pour certains contaminants dans les aliments :

A. Plomb, Cadmium, Mercure et Arsenic

Paramètre	Valeur/Observation
Applicabilité	Toutes denrées
Limite de détection	Pas plus d'un dixième de la valeur de spécification
Limite de détermination	Pas plus d'un cinquième de la valeur de spécification
Précision	Les valeurs HORRAT _T et HORRAT _R inférieures à 1.5 dans l'essai interlaboratoires de validation
Récupération	80% - 105%
Spécificité	Aucune interférence croisée n'est permise

Notes:

Les valeurs de précision sont calculées à partir de l'équation de Horwitz (Ref. 5):

$$RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$$

où:

RSD_R est l'écart-type relatif calculé à partir des résultats obtenus dans des conditions de reproductibilité [(s_R / \bar{x}) x 100].

C est la concentration (i.e. 1 = 100g/100g, 0.001 = 1000 mg/kg)

Il s'agit d'une équation de précision généralisée qui se trouve être indépendante de l'analyte et de la matrice mais dépend seulement de la concentration pour la plupart des méthodes d'analyse "de routine".

ANNEXE III : RECOMMANDATIONS RELATIVES A UNE LISTE DE CONTROLE DES INFORMATIONS REQUISES POUR EVALUER EN VUE DE LEUR CONFIRMATION LES METHODES D'ANALYSE ET D'ECHANTILLONNAGE

TYPE D'INFORMATION REQUISE POUR TRANSMISSION AU COMITE DU CODEX SUR LES METHODES D'ANALYSE ET D'ECHANTILLONNAGE, POUR EXAMEN

1. PRESENTATION DU RAPPORT

1.1 Information d'identification

1.1.1 Comité du Codex compétent

Est compétent le Comité du Codex qui demande la confirmation pour référence et transmission.

1.1.2 Norme Codex et statut de la norme

Référence au produit spécifique dont il s'agit, à son statut à l'égard de la confirmation, avec renvoi au passage où il apparaît dans la documentation du Codex.

1.1.3 Substance ou propriété à analyser

Le composant, le constituant ou la propriété spécifique (chimique, physique, microbiologique) à mesurer et à l'égard duquel ou de laquelle il existe dans la norme applicable une prescription correspondant à une limite ou à une spécification.

1.1.4 Spécification ou limite du Codex

La spécification, limite, tolérance ou directive spécifique qui figure dans la norme et qui permet de faire le départ entre un produit acceptable et un produit inacceptable.

1.1.5 Méthode d'analyse

- a) Intitulé et principe - Enoncé de la méthode d'analyse résumant les principes d'isolement et/ou de mesure.
- b) Limite de détection, limite de détermination ou gamme (étendue) applicable (selon le cas).
- c) Classification (type) - Classification de la méthode selon les définitions du Manuel de procédure de la Commission du Codex Alimentarius, pp.112-113, modifiée par la Commission en 1991 (Ref. ALINORM 91/21 ou ALINORM 91/23, par. 43):

Méthodes-critères	(Type I)
Méthodes de référence	(Type II)
Méthodes de remplacement approuvées	(Type III)
Méthodes provisoires	(Type IV)
- d) Référence à la source de la méthode d'analyse. Renvoi bibliographique à la publication scientifique ou technique, au document du Codex, ou au numéro de référence interne de l'organisation nationale ou internationale, selon le cas. La référence fournie doit permettre de remonter jusqu'aux origines des documents où est discutée l'application de la méthode à la substance à analyser et au produit concerné.

1.2 Etude en collaboration destinée à appuyer la confirmation de la méthode: conception, conduit et communication des résultats

La conception et la conduite de l'étude en collaboration consacrée à la méthode doivent respecter les principes définis dans le Protocole harmonisé de l'IUPAC devant régir le conception, la conduite et l'interprétation des études de performance des méthodes (Ref: IUPAC (1995) Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method Performance Studies, Pure and Appl, Chem. 67, 331-343)².

1.2.1 Référence bibliographique à l'étude menée en collaboration

Renvoi à l'étude publiée en collaboration, sous forme de référence à un ouvrage publié, de cote de document du Codex ou de numéro de référence interne d'une organisation nationale ou internationale, selon le cas. Les renseignements devront être suffisamment précis pour permettre à un bibliothécaire de se procurer le

² Disponible seulement en anglais.

document référencé directement auprès de la revue scientifique, par prêt interbibliothèque ou en s'adressant à l'organisme qui en a assuré la publication.

1.2.2 Conception

Indiquer le nombre de matériaux, de laboratoires, de déterminations, de répliques et d'essais utilisés. Si ces renseignements diffèrent selon les matériaux, on pourra être amené à prévoir dans le tableau une rubrique séparée pour chacun d'entre eux.

1.2.3 Identification et composition des matériaux

Repérer les matériaux en tête des colonnes si les données sont présentées sous forme de tableaux, y compris les informations de 1.2.4 à 1.2.8.

1.2.4 Suppression des valeurs aberrantes

Indiquer le nombre des laboratoires qui restent une fois écartées les valeurs aberrantes et/ou le pourcentage de valeurs aberrantes qu'il a fallu écarter pour obtenir les paramètres de fidélité portés en 1.2.8. Si aucune valeur aberrante n'a été écartée, porter 0. Indiquer le ou les numéros d'identification des laboratoires écartés pour faire apparaître, le cas échéant, un biais systématique et cohérent de la part de l'un quelconque d'entre eux.

1.2.5 Concentration de la substance à analyser ou valeur d'une propriété

Indiquer si elle est connue ou supposée. Si le résultat est toujours le même, on pourra le reprendre à la rubrique Identification des matériaux, en 1.2.3.

1.2.6 Moyenne trouvée et unités

Donner la valeur moyenne trouvée pour chaque matériau, en indiquant les unités utilisées en tête des rangées. Si le nombre des répliques signalées par chaque laboratoire n'était pas le même, on utiliserait la moyenne de chaque laboratoire pour faire la moyenne et éviter ainsi d'avoir à pondérer les résultats.

1.2.7 Récupération

Indiquer le pourcentage de récupération si la quantité de substance présente à analyser est connue ou supposée.

1.2.8 Paramètres de fidélité

Indiquer les paramètres de fidélité ci-après

- a) Ecart type s_T de répétabilité (intralaboratoire) en utilisant les mêmes unités que la moyenne
Ecart type relatif de répétabilité ($s_T \times 100/\text{moyenne}$).
Limite de répétabilité ($2,8 \times s_T$).
- b) Ecart type, s_R , de reproductibilité (entre laboratoires et intralaboratoire), en utilisant les mêmes unités que la moyenne.
Ecart type relatif de reproductibilité ($s_R \times 100/\text{moyenne}$).
Limite de reproductibilité ($2,8 \times s_R$)

Indiquer les paramètres de fidélité (1) avec tous les résultats valables et (2) avec les résultats dont on a écarté les valeurs aberrantes. Ne pas retenir les données fournies par des laboratoires qui n'ont pas respecté la méthode, qui ont éprouvé des difficultés d'appareillage ou de colonnes, dont les paramètres d'adéquation du système n'étaient pas conformes aux spécifications ou qui ont connu un comportement aberrant du même genre.

Les écarts-types doivent être obtenus matériau par matériau. En règle générale, les écarts-types relatifs constituent les paramètres de précision les plus significatifs dans le domaine de l'analyse des produits alimentaires. Il ne faut pas perdre de vue que l'écart-type relatif entre laboratoires ne s'obtient pas en calculant l'écart type de toutes les données provenant d'un matériau (sauf lorsqu'on procède à des déterminations uniques); il s'obtient au moyen d'une "analyse univoque de la variance", comme mis en évidence dans la partie Steiner du Manuel de statistique de l'AOAC, ou dans ISO 5725 Section 7.2(b).

2. NOTES

(Renseignements complémentaires, dérogations et motifs pour lesquels on n'a pas suivi les recommandations).

2.1 Références à la même méthode, confirmée pour d'autres normes Codex.

2.2 S'il existe une méthode Codex à l'égard de cette substance ou de cette propriété, mais pour un produit différent, et que cette méthode ne soit pas recommandée pour la norme du produit envisagé, donner les motifs pour lesquels on n'a pas utilisé la méthode précédemment employée et pour lesquels on a utilisé une méthode différente pour ce produit ou ce niveau de concentration.

2.3 S'il existe une méthode générale du Codex pour cette substance ou cette propriété et qu'elle ne soit pas utilisée dans cette norme, exposer les motifs pour lesquels on n'a pas utilisé la méthode générale.

2.4 Justifier les modifications éventuellement apportées à la méthode précédemment utilisée ou confirmée pour d'autres produits ou à la méthode générale.

3. REFERENCES

- Horwitz, W. (1995) Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method Performance Studies, *Pure and Appl. Chem.* 67, 331-343.
- Youden W.J. & Steiner, E.H. (1975) Statistical Manual of the AOAC. AOAC International, Washington, D.C., USA.
- Organisation internationale de normalisation (ISO). Norme internationale 5725:1986. Fidélité des méthodes d'essai. Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée par essais interlaboratoires. Disponible auprès de l'ISO, Genève (Suisse) et des organismes nationaux de normalisation. (Annulée et remplacée depuis).