

COMISIÓN DEL CODEX ALIMENTARIUS



Organización de las Naciones
Unidas para la Agricultura
y la Alimentación



Organización
Mundial de la Salud

S

Viale delle Terme di Caracalla, 00153 Roma, Italia - Tel: (+39) 06 57051 - Fax: (+39) 06 5705 4593 - E-mail: codex@fao.org - www.codexalimentarius.net

Tema 10(a) del programa

CX/PR 11/43/10

Enero 2011

PROGRAMA CONJUNTO FAO/OMS SOBRE NORMAS ALIMENTARIAS

COMITÉ DEL CODEX SOBRE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

43ª Reunión

Beijing (República Popular China), 4 - 9 de abril de 2011

ANTEPROYECTO DE REVISIÓN DE LAS DIRECTRICES SOBRE LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

(Apéndice a las Directrices sobre la estimación de la incertidumbre de los resultados CAC/GL 59-2006)

(EN EL TRÁMITE 3)

(Preparado por Australia y China)¹

Se invita a los Gobiernos y organizaciones internacionales interesadas que deseen presentar observaciones al Apéndice revisado a las Directrices sobre la estimación de la incertidumbre de los resultados para la determinación de residuos de plaguicidas (véase el Anexo) a presentarlas por escrito antes del 15 de marzo a: Ms. Duang Lifang, Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture (ICAMA), P.R China, Fax: +86-10-59194252, correo electrónico: ccpr@agri.gov.cn, con copia al: Secretario, Comisión del Codex Alimentarius, Programa Conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentarias, FAO, Viale delle Terme di Caracalla, 00153 Roma, (Italia), por correo electrónico codex@fao.org o fax: +39-06-5705-4593.

INFORMACIÓN GENERAL

1. En la 42ª reunión del Comité del Codex sobre Residuos de Plaguicidas, el Comité decidió remitir al Trámite 3 el anteproyecto de Directrices sobre la estimación de la incertidumbre de los resultados para la determinación de los residuos de plaguicidas para recabar observaciones y que fuera examinado por el Grupo de trabajo por medios electrónicos presidido por Australia y copresidido por China, abierto a todos los miembros del Codex y observadores, trabajando solamente en inglés para que preparase una versión revisada para someterla a la consideración de la siguiente reunión del Comité (ALINORM 10/33/24 Apéndice XIII)². Los países miembros del Codex y observadores fueron invitados mediante la circular (CL 2010/11-PR) a presentar observaciones sobre el anteproyecto de Directrices y a indicar formalmente su interés por participar en el Grupo de trabajo por medios electrónicos (GTe).

2. En base a la información de los Estados miembros y del GTe, se ha preparado el siguiente documento a fin de que se presenten más observaciones y someterlo a debate en la 43ª reunión del Comité.

¹ con asistencia de Argentina, Chile, Ecuador, Etiopía, EUMS, la India, Japón, Malasia, Nueva Zelanda, Tailandia, Uruguay, Croplife, CIAA (EU) e ICGMA.

² ALINORM 10/33/24, párrs. 119-123.

ANEXO

ANTEPROYECTO DE REVISIÓN DE LAS DIRECTRICES SOBRE LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

(Apéndice a las Directrices sobre la estimación de la incertidumbre de los resultados CAC/GL 59-2006)

Notas introductorias

1. Tal como se señala en el documento de referencia CAC/GL 59-2006, la estimación de la incertidumbre de las mediciones asociada con los datos analíticos es un requisito para los laboratorios acreditados según la norma ISO/IEC 17025 y una expectativa de todos los laboratorios que operan según buenas prácticas de laboratorio (GLP) en el análisis de residuos de plaguicidas. Las decisiones en torno al cumplimiento de los alimentos de normas nacionales o internacionales sobre residuos químicos y contaminantes necesitan tener en cuenta la incertidumbre asociada con los resultados de los ensayos comunicados por los laboratorios sobre análisis de lotes o envíos específicos.
2. Suele suceder que en ensayos de aptitud (EA) los laboratorios comuniquen estimaciones diferentes sobre la incertidumbre de las mediciones (IM), pese a que emplean métodos de ensayo muy similares para el análisis. Esta evidencia sugiere que para algunos laboratorios dedicados a la alimentación la estimación de la IM todavía parece ser una ciencia en desarrollo. La intención de este anexo es describir algunas de las opciones que los laboratorios podrían emplear para estimar la incertidumbre de las mediciones, en particular el empleo de validación del método interno, control de calidad y datos de precisión a largo plazo para métodos multiresiduos para plaguicidas. También se espera que un enfoque más armonizado de la estimación de la IM en los resultados de residuos de plaguicidas minimizará posibles conflictos en las decisiones en torno al cumplimiento de los niveles de residuos cercanos a los LMR.
3. En general existen dos enfoques de uso habitual para la determinación de la IM: el método denominado GUM (*Guide to the expression of Uncertainty in Measurement [Guía para la representación de la Incertidumbre en las Mediciones]*) o el enfoque "bottom up" y los procedimientos "top-down" basados en la aplicación de la precisión analítica y el sesgo.
4. El enfoque GUM está basado en un riguroso análisis de todos los componentes individuales de un procedimiento analítico y la estimación de errores aleatorios y sistemáticos asignados a esos pasos. Pese a que inicialmente este proceso es muy laborioso requiere que el analista posea o desarrolle una comprensión detallada de los pasos analíticos del procedimiento e identifique los puntos críticos de control en el método. A menos que se tomen en consideración todos los pasos del procedimiento, la IM puede subestimarse. Por otra parte, algunos errores operativos pueden compensarse lo cual, si se ignora, podría llevar a una sobrestimación de la incertidumbre. Generalmente se reconoce que el enfoque *bottom-up* es más apropiado para la metrología física que para las actividades de química analítica y, en particular, para los métodos multiresiduos más complejos para plaguicidas.
5. Quienes proponen el enfoque *top-down* señalan que los datos de laboratorio recopilados en validaciones internas, precisión a largo plazo y control de calidad (QC) analítico es más probable que proporcionen información más fidedigna sobre la IM. Para estimar la IM se pueden utilizar también datos de EA si se dispone de ellos, bien como la única base para las estimaciones o, con mayor frecuencia, en combinación con datos internos. Los datos de la reproducibilidad entre laboratorios de estudios de EA pueden proporcionar también una útil "variable comparativa" para estimaciones de un solo laboratorio.
6. En la estimación de la IM se considerarán todas las opciones. El objetivo inicial será obtener la mejor estimación posible utilizando la información disponible. Las estimaciones iniciales de laboratorios se verificarán por comparación con métodos alternativos, informes bibliográficos y comparaciones de estudios de EA. Además el juicio profesional tiene un importante papel al estimar y verificar la incertidumbre de la medición. Las estimaciones se revisarán al disponer de más datos de precisión, por ejemplo, datos del QC del lote generados de forma rutinaria durante el curso de un programa analítico.
7. Este apéndice se concentra en la estimación de la IM utilizando el enfoque *top-down*, basado en datos de distintas fuentes.
 1. **Aplicación de un valor por defecto para la IM en los residuos de plaguicidas en los alimentos**
8. Los países miembros de la UE adoptaron recientemente un valor "por defecto" de la IM de +/- 50% para residuos de plaguicidas en envíos de alimentos que entran en la UE. El valor por defecto está basado en los resultados estadísticos de un número de estudios de EA de la UE sobre laboratorios competentes dedicados al análisis de residuos que participan en estudios sobre multiresiduos en la fruta y hortalizas. Las desviaciones medias estándar relativas señaladas en un número de esos estudios varía entre el 20 % y el 25 %, dando una IM que se aproxima al 50 %.
9. A falta de otros datos estadísticos, un laboratorio dedicado a la exportación podría adoptar una IM por defecto del 50 % siempre que pudiera establecer su aptitud analítica mediante participación en estudios de la UE o estudios de ET similares, y/o pueda demostrar precisión a largo plazo y sesgo aceptables en torno a sus resultados de ensayos. Sin embargo, más a largo plazo, competirá al laboratorio verificar su adopción de la IM por defecto mediante la estimación independiente de la IM en base a datos internos de precisión y validación.

2. Datos de precisión derivados del uso de la relación de Horwitz

10. A falta de datos de estudios entre laboratorios sobre un método particular, la desviación estándar de la reproducibilidad y por tanto la IM pueden determinarse mediante una ecuación elaborada por Horwitz que correlaciona la desviación estándar de la reproducibilidad con la concentración de analitos. La relación de Horwitz entre coeficiente de variación (CV) y concentración de analitos está basada en los resultados de un gran número de estudios de colaboración sobre la alimentación indicados en la bibliografía. La ecuación de Horwitz es también un instrumento de utilidad para comparar estimaciones internas de la IM con el valor esperado derivado de estudios entre laboratorios publicados.

3. Datos de precisión derivados de estudios entre laboratorios (estudios de colaboración y estudios de EA)

11. Los resultados indicados sobre estudios entre laboratorios están sujetos tanto a la imprecisión como al sesgo. Si en esos estudios participan suficientes laboratorios y están concebidos de forma que incluyan condiciones de ensayo reales (gama de analitos y matrices), las desviaciones estándar de la reproducibilidad que se obtengan reflejarán los típicos errores que se pueden encontrar en la práctica. Por tanto los datos de estudios de EA pueden utilizarse para proporcionar estimaciones razonables de la incertidumbre de las mediciones.

12. Los estudios de colaboración sobre métodos están generalmente bien definidos con instrucciones bien documentadas en torno al procedimiento analítico y normalmente incluyen sólo a laboratorios expertos con experiencia demostrada en el análisis de residuos. En estas condiciones la varianza analítica es probable que sea la que mejor se puede obtener al aplicar el método en condiciones de reproducibilidad, especialmente porque las contribuciones de errores de la muestra en homogeneidad pueden ser insignificantes. Siempre que un laboratorio pueda demostrar que puede lograr el rendimiento analítico asociado con un estudio de colaboración en particular, la desviación estándar de la reproducibilidad obtenida para el estudio será una buena base para estimar la IM. No obstante, un laboratorio competente deberá ser capaz de mejorar la precisión del método entre laboratorios cuando aplique el método en condiciones de reproducibilidad en laboratorios, y por tanto reducir la IM.

13. Si en estudios de colaboración se emplean materiales de referencia certificados (CRM), el informe del estudio proporcionará una estimación del sesgo del método con respecto al valor "certificado" y esto deberá tomarse en consideración al estimar la IM.

14. En estudios de EA es normal que los laboratorios empleen su propio método de ensayo para el análisis. El método podrá ser un método estándar, un método estándar modificado o un método desarrollado y validado internamente. Además, generalmente hay mayor variabilidad en la competencia analítica de los laboratorios participantes que la que se da en los estudios de colaboración. Debido a estos factores, la desviación estándar de la reproducibilidad obtenida sobre estudios de EA es probable que sea mayor que lo que se esperaba de estudios de colaboración basados en un método. La IM basada en tales datos puede ser mayor que las estimaciones indicadas por muchos laboratorios participantes. Sin embargo, una estimación de la IM basada en un estudio de EA con participación de laboratorios con múltiple experiencia en el empleo de una diversidad de métodos podrá ser más pragmática y útil para apreciar el cumplimiento de productos alimentarios con respecto a residuos de plaguicidas en el comercio internacional. La IM por defecto del 50% aplicada por los países miembros de la UE se basa en datos de EA para una gama de plaguicidas y matrices de alimentos.

15. La información de los estudios de EA es útil para comparar y verificar estimaciones basadas en datos, como una validación interna o experimentos del control de calidad, tanto si un laboratorio utiliza datos de EA como si no los utiliza.

4. IM derivada de validación interna y datos del control de calidad

16. Entre metrólogos químicos existe consenso general en torno a que la mejor fuente de los datos de incertidumbre sobre el procedimiento analítico son los estudios de validación/verificación del método de laboratorio y datos del control de calidad a largo plazo. Esto se basa en la suposición que el laboratorio ha realizado estudios de validación y/o verificación, y tiene suficiente experiencia al haber acumulado sesgo a largo plazo y datos de reproducibilidad sobre muestras de control de calidad (QC) apropiadas, CRM, materiales de referencia (RM) o matrices adicionadas.

17. La disponibilidad limitada de CRM para residuos de plaguicidas en matrices de alimentos exige que normalmente los laboratorios se concentren en muestras adicionadas u otras muestras caracterizadas apropiadas para el control interno de la calidad. El empleo de muestras de QC basadas en matrices como muestras con residuos incurridos, muestras sobrantes de estudios de EA o muestras adicionadas de laboratorio exentas de residuos brinda a los laboratorios la posibilidad de supervisar y controlar el rendimiento del método (y analista) al recopilar información tanto sobre el sesgo como la precisión. Los gráficos de control son instrumentos excelentes para evaluar la precisión a largo plazo y supervisar el control analítico del procedimiento analítico.

18. Al estimar la IM se considerarán el sesgo, cuando sea pertinente, y la incertidumbre del sesgo. Esto se ilustra en el ejemplo que se expone en el párrafo 5.4.

19. La mejor forma para determinar el sesgo es mediante el empleo de CRM. No obstante dada la escasez de CRM sobre plaguicidas en los alimentos y el gran número de plaguicidas que normalmente se incorpora en una verificación multiresiduos, generalmente es necesario basarse en las recuperaciones de muestras de matrices adicionadas para proporcionar información sobre el sesgo del método.

20. El rendimiento de laboratorios en estudios de EA puede proporcionar además una útil indicación del sesgo de laboratorios individuales con respecto a valores consenso y, en algunos casos, el nivel de adición de las muestras de EA. No obstante, el sesgo se basará en los resultados de un número de estudios de EA o será confirmado por dichos resultados antes de utilizarlo como variable informativa en la estimación de la IM.

21. Los siguientes ejemplos desarrollados describen procedimientos aceptables para estimar la IM en base a diferentes combinaciones de datos internos de validación, datos internos de precisión y datos entre laboratorios. La ecuación de Horwitz y resultados de estudios de EA proporcionan además variables comparativas de utilidad para comparar estimaciones internas de la IM.

5. Ejemplos desarrollados

Los siguientes ejemplos desarrollados emplean datos hipotéticos y se basan en gran medida en ejemplos presentados en el informe Técnico de Eurolab N.º 1/2007 [1] y el Nordtest Report TR537 [2].

5.1 Estimación de la IM utilizando la ecuación de Horwitz

La ecuación de Horwitz expresa la desviación estándar de la reproducibilidad como una función de la concentración de analitos.

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

donde u' = desviación estándar relativa de la reproducibilidad
 c = concentración de analitos (en g/g).

Entonces la IM relativa expandida, U' (al nivel de confianza del 95%) se puede calcular mediante

$$U' = 2u'$$

Como la ecuación de Horwitz es una función de la concentración de analitos, proporcionará una gama de valores de la IM dependiendo de la concentración de plaguicidas que se indica en el cuadro siguiente:

Concentración (mg/kg)	u' (%)	U' (%)
1,0	16	32
0,1	22,6	45
0,01	32	64

Ejemplo 1:

Un laboratorio mide 0,40 mg/kg de clorpirifos en una muestra de tomates.

A una concentración de 0,40 mg/kg la ecuación de Horwitz pronostica una desviación estándar de la reproducibilidad relativa del 18,4%.

$$u' = 18,4 \%$$

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

Por tanto el laboratorio indicaría el resultado como 0,40 ± 0,15 mg/kg

El informe del laboratorio indicará que la incertidumbre señalada era una incertidumbre expandida con un factor de cobertura de 2 para dar un nivel de confianza de aproximadamente 95%. Salvo que se especifique lo contrario, generalmente esto se supone para resultados comunicados con incertidumbres expandidas.

A falta de datos de apoyo, la ecuación de Horwitz se utilizará con cierta precaución y solamente como un indicador de la posible incertidumbre asociada con resultados de ensayo. Adelantos en metodologías analíticas, en particular técnicas instrumentales, han permitido lograr límites de cuantificación muy bajos con mucha menos incertidumbre que la pronosticada por la ecuación de Horwitz. Thompson y Lowthian [3] han señalado que a bajas concentraciones los laboratorios tienden a superar la función de Horwitz.

5.2 Estimación de la IM aplicando el valor por defecto de la UE del 50%

Antes de aplicar una IM por defecto, los laboratorios se asegurarán de que pueden obtener rutinariamente incertidumbres no superiores al valor por defecto.

Ejemplo 2:

Un laboratorio mide 0,40 mg/kg de clorpirifos en una muestra de tomates. Al resultado medido se aplicará un valor por defecto de ± 50%.

De acuerdo con ello, el laboratorio indicaría el resultado como 0,40 ± 0,20 mg/kg.

5.3 Estimación de la IM en base a QC en el laboratorio y datos de estudios de EA

5.3.1 Utilizando el valor asignado (o de consenso) de estudios de EA

$$U' = 2u' \quad \text{Ecuación 1}$$

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

donde U' = incertidumbre relativa expandida

u' = incertidumbre estándar relativa combinada

$u'(R_w)$ = incertidumbre estándar relativa debido a la imprecisión en el laboratorio
(desviación estándar relativa de la reproducibilidad en el laboratorio)

$u'(\text{bias})$ = componente de la incertidumbre estándar relativa derivada del sesgo

Ejemplo 3:

En este ejemplo, $u'(R_w)$ se obtiene de datos del QC en el laboratorio, preferiblemente datos de QC a largo plazo y el $u'(\text{bias})$ se calcula con datos de EA.

Resultado del laboratorio para clorpirifos en el tomate = 0,40 mg/kg

La desviación estándar relativa de análisis de muestras de tomates en el QC de un lote, adicionadas a 0,5 mg/kg con clorpirifos (una muestra adicionada a la semana para los 3 meses anteriores) = 15%.

El laboratorio ha participado en 6 estudios de EA en que los analitos comprendían clorpirifos en distintas matrices de hortalizas y frutas. Para dichos estudios, las diferencias relativas entre el resultado del laboratorio y el valor asignado fueron -15%, 5%, -2%, 7%, -20% y -12%. Por término medio, en cada uno de los estudios de EA participaron 16 laboratorios. El promedio de la desviación estándar de la reproducibilidad (S_R) indicado para clorpirifos en los seis estudios fue de 25%.

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

donde $\text{RMS}'_{\text{bias}}$ = raíz cuadrada del promedio del valor relativo del sesgo

$u'(C_{\text{ref}})$ = promedio de la incertidumbre relativa de los valores asignados para clorpirifos en los seis estudios.

$$\begin{aligned} \text{RMS}'_{\text{bias}} &= \sqrt{\frac{\sum(\text{bias})^2}{n}} \quad (n = \text{número de estudios de EA}) \quad \text{Ecuación 4} \\ &= \sqrt{\frac{(-15)^2 + (5)^2 + (-2)^2 + (7)^2 + (-20)^2 + (-12)^2}{6}} \\ &= 11,9\% \end{aligned}$$

$$u'(C_{\text{ref}}) = \frac{S_R}{\sqrt{m}} \quad \text{donde } S_R = \text{desviación estándar relativa media para clorpirifos de seis estudios}$$

m = promedio de participantes por estudio

$$\begin{aligned} &= \frac{25}{\sqrt{16}} \\ &= 6,3\% \end{aligned}$$

Por tanto, $u'(\text{bias}) = \sqrt{(11,9)^2 + (6,3)^2} = 13,5\%$

De la ecuación 2,

$$u' = \sqrt{(15)^2 + (13,5)^2} = 20\%$$

De la ecuación 1, la incertidumbre relativa expandida (95% de confianza) = 40%

El laboratorio indicaría el resultado como 0,40 ± 0,16 mg/kg

Notas:

1. El valor RMS'_{bias} explica tanto el sesgo como la incertidumbre del sesgo.
2. La IM calculada es la mejor estimación solamente porque los datos de EA son para matrices diferentes y concentraciones diferentes de clorpirifos.
3. Si es posible la IM se calculará en base a datos generados a la concentración más crítica o casi en dicha concentración, por ejemplo LMR del Codex.

5.3.2 Estudios de EA con materiales de referencia certificados (CRM)

Si en un estudio de EA se distribuyen como muestra CRM que contienen clorpirifos, entonces no sería necesario calcular $u'(C_{ref})$ a partir de los resultados de EA.

En ese caso, $u'(C_{ref})$ sería la incertidumbre señalada para la concentración certificada, convertida a una desviación estándar relativa.

Por ejemplo, si el margen de confianza del 95% sobre el valor certificado para clorpirifos en el CRM fuera $0,489 \pm 0,031$ mg/kg, entonces:

$$u(C_{ref}) \text{ (desviación estándar)} = \frac{0.031}{2} = 0,0155 \text{ mg/kg, y}$$

$$u'(C_{ref}) \text{ (desviación estándar relativa)} = \frac{0.0155 \times 100}{0.489} = 3,17\%$$

En el supuesto improbable que en distintas rondas de estudios de EA se distribuyeran varios CRM que contienen clorpirifos para calcular U se utilizaría la media de $u(C_{ref})$.

En ambos casos, RMS'_{bias} se calcularía utilizando la ecuación 4.

Ejemplo 4:

Estudio N.º	CRM	Sesgo relativo	$u'(C_{ref})$
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%

$$\text{Media de } u'(C_{ref}) = 2,05 \%$$

De la ecuación 4, $RMS'_{bias} = 11,6 \%$

De la ecuación 3, $u'(bias) = 11,8 \%$

Nota:

4. Probablemente la incertidumbre relativa asociada con CRM será menor a la asociada con valores asignados o de consenso.

Si la incertidumbre estándar relativa del laboratorio debido a la imprecisión analítica $u'(R_w)$ siguiera siendo la misma, es decir 15%, entonces de las ecuaciones 1 y 2

$$u' = 19\%$$

$$U' = 38\%$$

El laboratorio podría comunicar el resultado como $0,40 \pm 0.15$ mg/kg

5.4 Estimación de la IM utilizando datos de QC en el laboratorio

Ejemplo 5:

- Resultado del laboratorio para clorpirifos en el tomate = 0,40 mg/kg
- Pureza indicada del material de calibración de clorpirifos utilizado para preparar la solución adicionada = 95±2% (certificado de análisis)
- Para muestras del QC en el lote adicionado a 0,5 mg/kg de clorpirifos se registraron catorce recuperaciones (%) durante los 3 últimos meses; 90, 100, 87, 89, 91, 79, 75, 65, 80, 82, 115, 110, 65, 73 dieron una recuperación media de 86 % y una desviación estándar relativa del 15 %.

Suponiendo que la incertidumbre indicada para el material de referencia sea una incertidumbre expandida U (margen de confianza del 95%),

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

Nota:

5. Esto supone que las incertidumbres asociadas con la preparación de la solución adicionada y el adiciónamiento de los tomates son ambos insignificantes. Ello puede suceder pero en caso contrario, $u'(C_{ref})$ será todavía una contribución muy baja solamente a la incertidumbre general.

$$u'(R_w) = 15\% \text{ (desviación estándar relativa de la reproducibilidad en el laboratorio).}$$

Utilizando la ecuación 4, y siendo el sesgo una recuperación del 100 - %,

$$RMS'_{bias} = 20\%$$

De la ecuación 3, $u'(bias) = 20\%$

De la ecuación 2, $u' = 25\%$

De la ecuación 1, $U' = 50\%$

El laboratorio podría comunicar el resultado como $0,40 \pm 0,20$ mg/kg

Nota:

6. Esta incertidumbre se aplicaría a resultados no corregidos en cuanto a recuperación. Si al final del programa analítico, los resultados se corrigiesen en cuanto a recuperación promedio lograda durante el periodo de análisis de 3 meses, entonces $u'(bias)$ solamente necesita reflejar la incertidumbre asociada con la recuperación media. En ese caso $u'(bias)$ puede calcularse como la incertidumbre estándar relativa del factor de recuperación aplicado (la incertidumbre relativa de la recuperación media) combinada con la incertidumbre estándar relativa de la concentración adicionada, $u'(C_{ref})$.

$$\text{Incertidumbre estándar relativa de la recuperación media, } u' \overline{Re c} = \frac{u'(R_w)}{\sqrt{n}}, \text{ donde}$$

n = el número de reiteraciones de que se calcula la recuperación promedio.

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

$$u'(bias) = \sqrt{u'(\overline{Re c})^2 + u'(C_{ref})^2}$$

$$\text{por tanto } u'(bias) = \sqrt{(4)^2 + (1)^2} = 4,1\%$$

entonces, de la ecuación 2 y 1, utilizando el valor $u'(R_w)$ del 15% calculado previamente $u' = 15,5\%$ y

$$U' = 31\%$$

Si los resultados se corrigiesen en cuanto a recuperación, el resultado se indicaría como

$$0,40 \pm 0,12 \text{ mg/kg}$$

Nota:

7. Este ejemplo muestra que si los resultados se corrigen en cuanto a recuperación media basada en nueve experimentos o más de recuperación reiterados, realizados en el transcurso de un programa analítico utilizando un material de referencia para el cual la pureza tiene un alto grado de certeza, una estimación razonable de la incertidumbre de las mediciones puede calcularse solamente a partir de la desviación estándar de la reproducibilidad en el laboratorio.

Referencias

- [1] Eurolab (2007), 'Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation'. Technical Report 1/2007, www.eurolab.org
- [2] Magnusson B., Naykki T., Hovind H. and Krysell M (2003), 'Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories', Nordtest Report TR537
- [3] Thompson M and Lowthian PJ (1997), *Journal of AOAC International*, 80(3), 676-679.