

comisión del codex alimentarius



ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES
UNIDAS PARA LA AGRICULTURA
Y LA ALIMENTACIÓN

ORGANIZACIÓN
MUNDIAL
DE LA SALUD



OFICINA CONJUNTA: Viale delle Terme di Caracalla 00153 ROMA Tel: 39 06 57051 www.codexalimentarius.net Email: codex@fao.org Facsimile: 39 06 5705 4593

Tema 7(a) del programa

CX/PR 10/42/8-Add. 1
Marzo de 2010

PROGRAMA CONJUNTO FAO/OMS SOBRE NORMAS ALIMENTARIAS

COMITÉ DEL CODEX SOBRE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

42^a reunión

Xian (China), 19 - 24 de abril de 2010

Observaciones al ANTEPROYECTO DE REVISIÓN DE LAS DIRECTRICES SOBRE LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS RESIDUOS DE PLAGUICIDAS en el trámite 4, presentadas por Argentina, Estados Unidos de América, Australia, Cuba y la Unión Europea

ARGENTINA

La delegación de Argentina presentó observaciones a la versión española del documento que se tomarán en consideración al revisar la versión española.

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Los Estados Unidos de América tienen el placer de presentar observaciones a las Directrices sobre la Estimación de la Incertidumbre de los Resultados, documento CAC/GL 50-2006. La adición principal en el documento es el Cuadro 4: "Incertidumbres típicas esperadas de las etapas principales del muestreo y análisis de residuos de plaguicidas." Especial interés tiene la entrada del cuadro "Análisis" (hilera 4) que trata los márgenes de la incertidumbre relativa expresada como reproducibilidad dentro del laboratorio y como promedio de la reproducibilidad del laboratorio. Cabe observar que el coeficiente de variación (CV) típico puede determinarse adecuadamente mediante estudios de recuperación en parejas de plaguicidas/productos seleccionados en días diferentes utilizando los mismos métodos.

EE.UU. está totalmente de acuerdo con este enfoque. Es simple y fácil de utilizar por el laboratorio analítico corriente. Los tipos de cálculos expresan la varianza del método. Este enfoque ha sido adoptado por los laboratorios federales y estatales de EE.UU. para plaguicidas que deben determinar la incertidumbre para sus determinaciones de los residuos de plaguicidas. El verano pasado EE.UU. presentó cálculos reales basados en datos de la incertidumbre generados por el Programa sobre Datos de Plaguicidas del Departamento de Agricultura de EE.UU. (USDA). Tenemos entendido que la mayoría de las observaciones del Comité sobre Métodos de Análisis y Toma de Muestras del año pasado se apoyaba en un enfoque simplista y datos reales, para poder tomar una decisión bien informada sobre la forma en que desean calcular la incertidumbre en sus laboratorios a fin de someter a prueba las muestras para el cumplimiento de los límites máximos de residuos (LMR).

EE.UU. propone que se añada un margen en el número de duplicaciones, especificación en el número de niveles de concentración relativa al LMR del plaguicida/producto, a fin de proporcionar orientación adicional. Asimismo, se puede desear considerar proporcionar como apéndice ejemplos de cálculo reales proporcionados por el USDA en junio de 2009. Si otros países presentaron cálculos de la incertidumbre, deberían incluirse en el Apéndice.

CUBA

Cuba está de acuerdo con el documento.

AUSTRALIA**Observaciones generales** en respuesta a CL 2010/3-PR.

Si tal como se señaló en la 41ª reunión del CCPR (Alinorm 09/32/24, párr 159) la intención del documento es ser un anexo a las Directrices CAC/GL 59-2006 vigentes, Australia recomienda que los títulos y el texto que figuran actualmente en los párrafos 1-15 se revisen para proporcionar una breve introducción a los enfoques "top-down" de la estimación de la incertidumbre de la medición (IM) y los ejemplos correspondientes que se indican a continuación. En particular Australia considera que no es necesario proporcionar información general y justificación del desarrollo de directrices adicionales.

Australia cree que las referencias a los "recursos limitados de los laboratorios" y la inviabilidad de estimar la IM para el gran número de combinaciones de plaguicida/producto, contribuye a sugerir que los laboratorios de residuos son un caso especial donde no es necesario estimar rigurosamente la IM. De hecho, tal como Horwitz describe (JAOAC International, 86, 109-11, 2003), las estimaciones *top-down* son igual de fidedignas que las estimaciones *bottom-up* al igual que las estimaciones según ISO GUM, que quizás lo sean más. Se recomienda que la redacción se cambie por algo así como "la complejidad de los análisis de residuos de plaguicidas favorece las estimaciones "top-down" de la IM, basadas en una combinación de datos disponibles de estudios de validación, estudios en colaboración, controles de calidad dentro de un mismo laboratorio o estudios de aptitud entre laboratorios."

Tras una breve introducción se recomienda que el documento explique esos enfoques "top-down", presentándolos quizás por orden de rigor relativo, cada uno con un ejemplo de cómo podría aplicarse a una situación dada, utilizando datos reales o hipotéticos.

Una propuesta de orden, empezando por el enfoque menos riguroso, podría ser;

- $\pm 50\%$
- ecuación de Horwitz, señalando la publicación de seguimiento de Thompson and Lowthian (JAOAC, 80,3, 676-679, 1997)
- Dos veces la desviación estándar entre laboratorios a partir de estudios en colaboración u otros estudios apropiados
- Datos basados en la (in)precisión de la reproducibilidad dentro de un mismo laboratorio, sesgo e incertidumbre del sesgo de una combinación de estudios
 - Controles de calidad (CC) dentro de un mismo laboratorio más los resultados de estudios de aptitud
 - CC dentro de un mismo laboratorio más los resultados de análisis de una matriz CRM
 - CC dentro de un mismo laboratorio más recuperaciones de muestras adicionadas
 - Datos de validación, señalando que se necesita tolerancia si la precisión se evalúa en condiciones de repetitividad

Como ejemplo se propone que se utilice cada enfoque ofrecido. El ejemplo en la versión actual presenta ecuaciones apropiadas para estimar la IM en base a datos de la reproducibilidad dentro de un mismo laboratorio más datos de estudios de aptitud, pero no aplica las ecuaciones a datos reales o hipotéticos para estimar la IM. Se recomienda que el ejemplo siga el formato utilizado en la sección 2.4.1 de Eurolab Technical Report 1/2007. Si se sigue ese formato en forma de cuadro, puede ser más sencillo definir s_R como la desviación estándar media para "n" estudios de aptitud, como se utiliza en el ejemplo de Eurolab, en vez de presentar la fórmula más complicada que figura ahora para la $u(C_{ref})$.

Se recomienda que se utilice un formato de cuadro similar para cada ejemplo que figura bajo el citado cuarto punto grueso.

Australia considera que merecería la pena efectuar observaciones sobre la disponibilidad limitada (o no disponibilidad) de estudios en colaboración apropiados, la matriz CRM y programas de aptitud en curso entre laboratorios para análisis de residuos de plaguicidas. Esto limita la oportunidad de aplicar enfoques "top-down" para estimar la IM en base a datos de esos estudios para la mayoría de los análisis de residuos de plaguicidas. En la mayoría de los casos, los laboratorios necesitarán depender de datos de análisis de muestras adicionales (de estudios de validación o de CC en curso) para estimar el sesgo y la incertidumbre del sesgo, más datos de reproducibilidad dentro del mismo laboratorio para efectuar una estimación razonable de la IM.

Se sugiere que el documento plantee que los laboratorios de residuos deberían disponer de datos de estudios de validación y de control de calidad para utilizar uno de los enfoques más rigurosos. Si son forzados a utilizar uno de los dos primeros enfoques, podría suponerse que no han validado suficientemente su(s) métodos(s) de ensayo.

Tal como se indica en la versión actual, la IM depende normalmente de la concentración y aumenta relativamente a medida que la concentración disminuye. Se sugiere que el documento recomiende que la IM se estime en la concentración más crítica. En el contexto del Codex la concentración más crítica es el LMR del Codex.

Unión Europea

Competencia mixta

Voto de los Estados miembros de la Unión Europea

Se ha calculado la incertidumbre estándar relativa combinada (u') para todos los ejemplos.

A partir de ahí, el factor de cubrimiento considerado es dos ($k = 2$, 95% intervalo de confianza).

Por tanto la incertidumbre relativa expandida (U') se calcula como:

$$U' = k \times u'$$

Ejemplo 1 (Siguiendo 1)

En este ejemplo se utilizan datos del programa de ensayos de aptitud (EA) para calcular la estimación de la medición de la incertidumbre. En este caso los mismos datos de EA forman la base para efectuar una estimación de la incertidumbre de la medición, utilizando la dispersión de las diferencias* relativas de los resultados dados por los laboratorios en un número de EA para proporcionar una estimación aproximada de la incertidumbre expresada como una desviación estándar relativa. El laboratorio A ha participado en los 11 EA de la UE.

Laboratorio A

x_i es el resultado citado de la concentración por el laboratorio individual

X es el valor asignado (la media en los EA de la UE)

SD es la desviación estándar o incertidumbre estándar relativa global

u' la incertidumbre estándar relativa global (SD x 100)

Cuadro 1. Resultados individuales de laboratorio en comparación con el valor asignado para 3-11 EA de la UE para el método de residuos múltiples para plaguicidas en frutas y hortalizas.

Plaguicidas	*		
3EA UE	$(x_i - X) / X$		
Carbendazim	0,071	Miclobutanil	-0,264
Deltametrin	-0,406	Paration	1,223
Diazinon	0,028	Pirimicarb	-0,159
Endosulfan	-0,086	9EA UE	
Metalaxil	-0,175	Bupirinato	0,214
Permetrin	0,172	Ciprodinil	-0,027
Pirimifos-metilo	0,184	Diazinon	0,195
Vinclozolin	-0,174	Endosulfan I	0,063
		Endosulfan II	0,138
4EA UE		Iprodiona	0,043
Bromopropilato	0,364	Miclobutanil	0,087
Clorpirifos-etilo	-0,068	Procimidona	0,000
Clorpirifos-metilo	0,128	Pirimetanil	-0,224
Cipermetrin	-0,033	Quinoxifen	0,058
Diazinon	-0,026	Tebuconazol	-0,003
Metidation	0,054	Tolilfluanid	0,081
Paration	-0,071	10EA UE	
5EA UE		Clorpirifos-metilo	-0,282
Diazinon	-0,052	Diazinon	-0,317
Lambda-Cihalotrin	0,122	Endosulfan Sulfato	-0,418
Paration	0,012	Isofenfos-metilo	-0,126
Fosmet	-0,226	Fosmet	-0,411
Propizamida	-0,133	Quinoxifen	-0,181
Tolclofos-metil	0,127	Vinclozolin	-0,135
6EA UE		11EA UE	
Acrinatrín	0,373	Deltametrin	-0,121
Bromopropilato	0,239	Diazinon	-0,088
Diazinon	0,659	Isofenfos-metilo	-0,078
Endosulfan	0,362	Lambda-Cihalotrin	-0,207
Procimidona	0,393	Metalaxil Sum	-0,011
7EA UE		Paration-metilo Sum	-0,134
Ciprodinil	-0,339	Fosalona	0,041
Diazinon	-0,063	Procimidona	-0,038
Iprodiona	0,227	SD	0,247
Kresoxim-metilo	0,015	u'	24,7%
Procimidona	-0,236	U'	49,4%
Pirimetanil	-0,037		
Tetraconazol	-0,250		
8EA UE			
Bifentrin	-0,047		
Bromopropilato	0,069		
Carbendazim	-0,004		
Clorpirifos	-0,050		
Ciprodinil	0,011		
Diazinon	-0,167		
Diclofluanid	-0,020		
Lambda-cihalotrin	-0,033		

Ejemplo 2 (Siguiendo 3)

Este ejemplo se refiere al uso de datos de EA para evaluar el componente del sesgo de la incertidumbre mediante la fórmula siguiente:

$$U' = k \times u' \quad u' = \sqrt{u'(R_w)^2 + u'(\text{sesgo})^2}$$

Siendo:

U' = incertidumbre relativa expandida

k = factor de cobertura

u' = incertidumbre estándar relativa combinada

$u'(R_w)$ = incertidumbre estándar relativa de precisión intermedia, basada en datos de la validación y/o datos de CC dentro de un mismo laboratorio

$u'(\text{sesgo})$ = componente de incertidumbre estándar relativa del método y sesgo del laboratorio, basado en datos de EA

¿Cómo se calcula el $u'(\text{sesgo})$?

$$u'(\text{sesgo}) = \sqrt{RMS'_{\text{sesgo}}^2 + u'(C_{\text{ref}})^2}$$

RMS'_{sesgo} = media de la raíz cuadrada de los valores relativos del sesgo

$u'(C_{\text{ref}})$ = promedio de la incertidumbre estándar relativa de los valores asignados

$$RMS'_{\text{sesgo}} = \sqrt{\frac{\sum (\text{sesgo}'_i)^2}{m}} \quad \text{y} \quad u'(C_{\text{ref}}) = \frac{\sum \frac{S'_{Ri}}{\sqrt{n_i}}}{m}$$

sesgo'_i = sesgo relativo de EA i [resultado obtenido_i – valor asignado_i]/valor asignado_i]

S'_{Ri} = desviación estándar relativa entre laboratorios de EA I (o Qn)

n_i = número de participantes en EA i

m número total de programas de EA

Así para el laboratorio A, para su GC-MRM

$$RMS'_{\text{sesgo}} = \sqrt{\frac{\sum (\text{sesgo}'_i)^2}{m}} \quad \text{y} \quad u'(C_{\text{ref}}) = \frac{\sum \frac{S'_{Ri}}{\sqrt{n_i}}}{m} \quad \text{se calculan:}$$

Cuadro 2 sesgo relativo y cálculo del promedio de la desviación estándar relativa para EA de la UE

3EA UE	(sesgo')	(sesgo') ²	S' _{Ri}	n _i	√n _i	S' _{Ri} / √n _i
Deltametrin	-0,406	0,1652	0,370	116	10 770	0,034
Diazinon	0,028	0,0008	0,220	116	10 770	0,020
Endosulfan	-0,086	0,0074	0,290	116	10 770	0,027
Metalaxil	-0,175	0,0307	0,320	116	10 770	0,030
Permetrin	0,172	0,0296	0,300	116	10 770	0,028
Pirimifos-metilo	0,184	0,0337	0,310	116	10 770	0,029
Vinclozolin	-0,174	0,0302	0,280	116	10 770	0,026
4EA UE						
Bromopropilato	0,364	0,1327	0,430	117	10 817	0,040
Clorpirifos-metilo	0,128	0,0164	0,430	117	10 817	0,040

Cipermetrin	-0,033	0,0011	0,400	117	10 817	0,037
Diazinon	-0,026	0,0007	0,450	117	10 817	0,042
Metidation	0,054	0,0029	0,310	117	10 817	0,029
Paration	-0,071	0,0050	0,460	117	10 817	0,043
5EA UE						
Diazinon	-0,052	0,0027	0,240	127	11 269	0,021
Lambda-Cihalotrin	0,122	0,0148	0,330	127	11 269	0,029
Paration	0,012	0,0001	0,220	127	11 269	0,020
Fosmet	-0,226	0,0513	0,290	127	11 269	0,026
Propizamida	-0,133	0,0178	0,210	127	11 269	0,019
Tolclofos-metilo	0,127	0,0162	0,240	127	11 269	0,021
6EA UE						
Acrinatrín	0,373	0,1393	0,340	130	11 402	0,030
Bromopropilato	0,239	0,0570	0,210	130	11 402	0,018
Diazinon	0,659	0,4338	0,210	130	11 402	0,018
Endosulfan	0,362	0,1314	0,220	130	11 402	0,019
Procimidona	0,393	0,1546	0,210	130	11 402	0,018
7EA UE						
Ciprodinil	-0,339	0,1147	0,230	128	11 314	0,020
Diazinon	-0,063	0,0039	0,250	128	11 314	0,022
Iprodiona	0,227	0,0516	0,250	128	11 314	0,022
Cresoxim-metilo	0,015	0,0002	0,210	128	11 314	0,019
Procimidona	-0,236	0,0556	0,210	128	11 314	0,019
Pirimetanil	-0,037	0,0014	0,240	128	11 314	0,021
Tetraconazola	-0,250	0,0625	0,310	128	11 314	0,027
8EA UE						
Bifentrin	-0,047	0,0022	0,233	129	11 358	0,021
Bromopropilato	0,069	0,0048	0,222	129	11 358	0,020
Clorpirifos	-0,050	0,0025	0,220	129	11 358	0,019
Ciprodinil	0,011	0,0001	0,188	129	11 358	0,017
Diazinon	-0,167	0,0280	0,217	129	11 358	0,019
Diclofluánid	-0,020	0,0004	0,289	129	11 358	0,025
Lambda-cihalotrin	-0,033	0,0011	0,289	129	11 358	0,025
Miclobutanil	-0,264	0,0695	0,192	129	11 358	0,017
Paration	1,223	1,4963	0,232	129	11 358	0,020
Pirimicarb	-0,159	0,0253	0,184	129	11 358	0,016
9EA UE						
Bupirimato	0,214	0,0458	0,253	137	11 705	0,022
Ciprodinil	-0,027	0,0007	0,209	137	11 705	0,018
Diazinon	0,195	0,0380	0,260	137	11 705	0,022
Endosulfan I	0,063	0,0040	0,270	137	11 705	0,023
Endosulfan II	0,138	0,0191	0,259	137	11 705	0,022
Iprodiona	0,043	0,0018	0,220	137	11 705	0,019

Miclobutanil	0,087	0,0076	0,230	137	11 705	0,020
Procimidona	0,000	0,0000	0,209	137	11 705	0,018
Pirimetanil	-0,224	0,0501	0,197	137	11 705	0,017
Quinoxifen	0,058	0,0034	0,237	137	11 705	0,020
Tebuconazol	-0,003	0,0000	0,233	137	11 705	0,020
Tolilfluaniid	0,081	0,0066	0,305	137	11 705	0,026
10EA UE						
Clorpirifos-metilo	-0,282	0,0796	0,260	132	11 489	0,023
Diazinon	-0,317	0,1003	0,240	132	11 489	0,021
Endosulfan Sulfato	-0,418	0,1746	0,290	132	11 489	0,025
Isofenfos-metilo	-0,126	0,0159	0,170	132	11 489	0,015
Fosmet	-0,411	0,1689	0,280	132	11 489	0,024
Quinoxifen	-0,181	0,0328	0,230	132	11 489	0,020
Vinclozolin	-0,135	0,0181	0,240	132	11 489	0,021
11EA UE						
Deltametrin	-0,121	0,0146	0,250	151	12 288	0,020
Diazinon	-0,088	0,0077	0,260	151	12 288	0,021
Isofenfos-Metilo	-0,078	0,0060	0,240	151	12 288	0,020
Lambda-Cihalotrin	-0,207	0,0428	0,240	151	12 288	0,020
Metalaxil Suma	-0,011	0,0001	0,210	151	12 288	0,017
Paration-Metilo Suma	-0,134	0,0181	0,240	151	12 288	0,020
Fosalona	0,041	0,0017	0,300	151	12 288	0,024
Procimidona	-0,038	0,0015	0,200	151	12 288	0,016
	Suma	4,2552		Suma	1 5662	
	m	68		M	68	
	RMS'_{sesgo}	0,2501		$u'(C_{ref})$	0,0230	
	RMS'_{sesgo}^2	0,0626		$u'(C_{ref})^2$	0,000530	
$u'(sesgo) = \sqrt{(0,0626 + 0,000530)} = 0,251212198$						

Donde regresando a $u' = \sqrt{u'(R_w)^2 + u'(sesgo)^2}$, $u'(R_w)$ es 0,11 (véase el anexo 1 para datos de validación y/o de CC dentro de un mismo laboratorio) por tanto $u' = \sqrt{(0,11)^2 + (0,251212198)^2} = 0,27$

$U' = 54\%$

Ejemplo 3 (Siguiendo la ecuación de Horwitz)

La incertidumbre relativa expandida (U') se puede calcular también utilizando la fórmula empírica de Horwitz. Este enfoque depende de la concentración en los residuos del plaguicida. Por tanto sólo se puede obtener un margen de valores. La fórmula es:

$$u' = 2^{(1-0,5 \log c 10^{-6})}$$

u' = desviación estándar relativa entre laboratorios

c = concentración del analito

Para concentración diferente los resultados obtenidos son:

para $c = 0,01 \text{ mg/Kg}$ la $u' = 32\%$, $U' = 64\%$

para $c = 1,0 \text{ mg/Kg}$ la $u' = 16\%$, $U' = 32\%$

Pero esta fórmula puede dar cualquier incertidumbre expandida. Se diseñó para analizar otros compuestos, no simplemente plaguicidas. Desde el establecimiento de la ecuación de Horwitz, la tecnología de la instrumentación ha experimentado avances importantes, tanto en cuanto a sensibilidad como en cuanto a selectividad, lo cual reduce la contribución de la incertidumbre por el procedimiento de medición del instrumental. Por consiguiente las estimaciones de la incertidumbre resultantes se basan en la distribución de las desviaciones estándar entre laboratorios.

Ejemplo 4 (Siguiendo 2 y EA de la UE)

En el último EA de la UE se utilizó una RSD de FFP del 25% demostrando que se puede aceptar una varianza del 25% como una representación perceptible de los rendimientos del laboratorio para MRM en residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas. Por tanto un requisito previo para aplicar este tipo de incertidumbre en un laboratorio es participar en EA y tener una clasificación con éxito. Entonces los laboratorios estarán en condiciones de utilizar la RSD de FFP del 25% como la incertidumbre estándar relativa.

$u' = 0,25$ $U' = 50\%$

Ejemplo 5 (Siguiendo 1, 5)

La incertidumbre que surge de la varianza *run-to-run* se puede estimar a partir de experimentos internos de validación en que se añaden cantidades conocidas de plaguicidas representativos a los materiales de ensayo representativos; estos experimentos proporcionan tres tipos de incertidumbre, la que surge de la estimación del sesgo general, la que procede de recuperaciones y la derivada de la preparación de los estándares utilizando material de referencia que se añadirá a los materiales de ensayo. Incluyen también los efectos de cambios del tipo de muestra y cambio del plaguicida.

El cálculo interno de la incertidumbre en un laboratorio basado en estimaciones de la reproducibilidad es:

$$u_{c,rel} = \sqrt{\frac{RSD_R^2}{n_m} + u_{mr,REL}^2 + \frac{RSD'_R{}^2}{n_R}}$$

Donde:

$\frac{RSD_R^2}{n_m}$ = la desviación estándar relativa de 5 reproducciones a distintos niveles de calibración, donde n_m es el número de reproducciones.

$u_{mr,REL}^2$ = incertidumbre de la desviación estándar relativa derivada del uso de material de referencia, calibración volumétrica, calibración ponderada; se considera entre 1% y 2%

$\frac{RSD'_R{}^2}{n_R}$ = es la desviación estándar relativa de todos los datos de recuperación, a distintos niveles, matrices diferentes y plaguicidas diferentes, siendo n_R el número de datos utilizados. Normalmente los laboratorios que no corrigen la recuperación no necesitan aplicar este valor.

Así, para un caso en particular:

$$u' = \sqrt{(0,05)^2 + (0,01)^2 + (0,11)^2} = 0,12 \quad U' = 24\%$$

Evaluación de las estimaciones de la incertidumbre en comparación con los resultados de EA (Siguiendo 3)

Esta no es una forma de calcular la incertidumbre, sino simplemente una forma de evaluar los distintos métodos descritos anteriormente. Al comprobar la calidad de las estimaciones de la incertidumbre se aplica la fórmula de calificación zeta (ζ):

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

ζ = calificación zeta

x= resultado del laboratorio

x_a = valor asignado

$u(x)$ = incertidumbre estándar de los resultados del laboratorio

$u(x_a)$ = incertidumbre estándar de los valores asignados

Este ejemplo es para confirmar que su u' anterior (ejemplo 2) se considera correcta si $|\zeta|$ oscila entre 0 – 2. Entonces se compara con la u' de Horwitz y RSD de FFP

En el caso del laboratorio A para el plaguicida bupirimato

x	0,959	X	0,959	x	0,959
x_a	0,79	X_a	0,79	x_a	0,79
u' del ejemplo 2	0,27	RSD Horwitz	0,16	RSD FFP	0,25
Qn	0,25	Qn	0,25	Qn	0,25
$u(x) = x u'$	0,259	$u(x) = x \text{ Horw}$	0,153	$u(x) = x \text{ FFP}$	0,240
$u(x_a) = x_a Qn$	0,198	$u(x_a)$	0,198	$u(x_a)$	0,198
	0,52	Calificación		Calificación	
Calificación zeta		zeta	0,68	zeta	0,54

REFERENCIAS:

- 1) EUROLAB Technical Report 1/2007. March 2007. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation
- 2) L. Alder et al.: Estimation of Measurement Uncertainty in Pesticide Residue Analysis. JAOAC Int. Vol. 84, No 5, 2001, 1569-1577
- 3) ALINORM 09/32/24
- 4) NORDTEST Report 537. Ed 2. 2004. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories.
- 5) ISO 5725
- 6) ISO 13528

Datos de recuperación para plaguicidas en el ámbito MRM para niveles diferentes y matrices diferentes - Anexo 1

Analitos	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	% Recup	DSR
4.4DDE	118,13	103,11	115,62	120,13	115,62	103,52	109,78	118,13	114,36	112,62	108,38	109,99	104,55	119,88	107,12	111,45	100,21	95,39	100,75	93,74	115,89	120,82	8,1
Acinatrín	16,72	104,71	1825,73	106,36	114,92	102,26	103,81	113,50	120,53	111,03	102,53	98,08	120,26	118,51	96,62	115,53	107,38	95,05	103,02	98,51	106,51	120,61	8,4
Benalaxil	110,95	113,20	95,92	100,73	101,09	90,36	93,46	101,25	106,64	129,50	101,01	91,73	99,34	121,04	98,67	102,11	87,92	84,05	94,20	92,09	118,03	114,66	11,6
Bifentrin	110,86	100,32	124,27	127,36	113,29	104,00	107,09	125,07	125,73	114,00	114,43	95,75	105,52	124,69	107,17	106,65	100,39	90,99	113,64	107,45	121,20	119,16	10,3
Bromopropilo	106,50	120,10	130,12	114,76	108,24	97,98	115,93	122,77	120,05	109,20	95,10	90,02	115,01	120,54	109,53	105,61	89,53	80,37	86,83	113,32	115,35	105,42	13,0
Bupirimato	104,44	90,86	104,48	72,51	66,55	96,74	89,88	110,00	99,33	94,51	92,64	84,88	92,09	98,63	66,52	95,43	78,05	86,99	77,43	76,36	101,39	106,41	12,8
Cihalotrin-lambda	95,23	101,52	113,04	109,15	105,32	108,81	99,01	110,85	120,90	106,49	108,21	96,30	108,83	121,04	108,93	114,06	100,65	88,77	96,68	100,25	110,39	109,10	8,1
Cipermetrin (+iso)	124,21	109,14	116,47	104,80	100,43	97,61	105,99	121,65	113,23	119,41	106,50	101,53	107,93	120,68	100,73	106,25	106,12	109,44	98,91	107,69	112,47	104,74	7,6
Ciprodinil	103,22	132,25	102,66	90,78	92,97	104,05	91,61	110,22	114,17	122,64	101,63	139,80	92,71	113,53	94,13	100,26	96,10	79,88	86,87	88,22	107,98	108,02	14,8
Clorfenapir	109,88	103,99	107,92	97,77	98,06	106,31	107,22	114,60	107,37	110,92	106,63	88,46	102,23	100,63	92,23	92,52	111,47	103,33	104,30	100,26	109,08	116,78	7,3
Clorfenvinfos E+Z	108,38	108,57	104,57	95,94	100,66	105,30	99,54	113,42	123,57	116,67	107,58	129,46	99,58	121,20	97,74	110,71	96,71	95,38	93,29	103,47	110,47	103,03	9,7
Clorpirifos	115,51	90,76	110,52	104,28	111,15	107,27	123,31	114,90	116,19	108,94	112,40	111,25	108,28	114,24	93,82	99,92	107,52	100,55	95,61	99,02	107,22	111,42	8,1
Clorpirifos-m	89,35	101,35	111,95	105,46	99,39	94,58	110,55	114,57	108,84	106,35	101,86	94,62	98,49	112,85	102,79	105,56	93,37	83,06	88,16	93,25	106,25	104,87	8,6
Clorprofam	105,19	87,29	96,53	88,40	94,57	84,31	98,29	116,11	104,38	97,79	105,48	79,19	86,88	111,76	77,99	84,25	84,81	84,31	81,87	75,03	94,40	97,38	11,2
Clortal-dimetilo	107,19	86,32	109,67	106,12	105,86	94,02	97,99	112,60	112,63	104,15	115,95	131,01	98,14	114,08	109,64	106,48	95,97	92,30	89,03	85,41	100,56	110,03	10,9
Clortiofos	118,74	116,64	2,44	133,70	114,33	116,80	110,79	112,27	86,72	69,83	104,20	106,74	104,20	115,01	109,18	111,12	100,97	97,29	93,92	79,80	114,08	130,93	14,7
Deltametrin	122,04	108,47	132,55	101,30	98,72	98,80	107,01	118,12	114,93	108,88	124,03	105,82	102,36	115,51	106,88	60,99	94,95	70,77	99,62	85,81	107,60	114,99	16,4
Diazinon	110,97	95,34	105,40	105,61	101,58	91,73	104,33	113,59	108,41	107,35	104,35	92,43	103,70	114,82	99,09	101,16	97,51	103,39	93,98	98,23	103,88	109,66	6,5
Diclofluanida	114,47	92,43	101,37	91,03	93,42	90,55	93,17	106,08	108,25	90,97	114,10	105,55	91,97	93,28	84,69	61,69	86,77	88,83	81,03	93,16	105,95	101,70	11,9
Difenilamina	89,33	89,41	89,29	91,12	100,08	93,36	97,91	96,30	92,74	95,42	88,55	76,76	85,78	94,83	86,44	90,73	88,35	69,00	79,24	98,67	92,99	85,62	4,0
Diflufenican	97,76	71,11	106,34	132,94	92,25	106,76	98,34	97,31	117,40	107,01	101,51	98,08	95,31	107,49	81,24	76,24	78,11	75,30	92,43	86,18	80,54	95,14	14,9
Endosulfan a	92,58	66,01	97,68	112,91	99,71	106,64	100,50	118,12	113,57	100,87	100,46	90,93	102,05	116,80	97,55	103,75	101,93	84,84	96,03	89,58	118,67	108,97	12,15
Endosulfan b	93,56	109,71	124,27	106,98	102,83	99,29	96,31	113,43	106,92	112,44	101,31	95,04	107,58	112,11	104,86	103,53	86,04	93,78	86,54	105,03	114,58	105,81	9,33
Endosulfan Sulf.	94,33	107,84	91,25	80,73	76,53	99,40	85,81	111,32	113,80	133,19	97,19	82,98	92,68	102,58	93,47	106,73	94,99	72,67	79,96	97,25	96,81	95,11	13,8
Esfenvalerato	98,78	104,08	116,46	101,98	98,79	101,78	100,84	114,42	110,97	104,52	109,81	94,55	104,81	119,58	104,47	108,17	93,83	77,65	91,64	92,85	108,24	103,83	9,3
Etion	118,00	111,41	97,48	124,57	106,21	99,43	107,61	117,61	117,67	104,86	111,67	110,02	104,07	112,70	107,45	111,55	91,99	97,15	102,29	95,80	117,91	125,80	9,2
Etofenprox	120,59	110,41	125,87	119,09	113,58	98,75	113,88	117,84	116,57	111,95	121,99	108,67	103,30	126,14	113,96	98,06	99,14	104,53	107,94	97,20	117,28	125,64	9,3
Etoprofos	95,95	93,06	96,12	94,57	100,77	65,87	108,95	111,52	106,85	104,58	102,25	92,47	88,40	106,76	102,00	93,58	84,64	74,27	79,04	89,20	103,08	102,50	11,6
Fenpropatrin	115,76	104,03	105,84	115,65	101,79	93,75	92,38	121,12	127,06	102,07	114,21	100,94	102,68	134,62	109,31	92,48	79,75	101,41	85,36	93,22	116,30	109,83	13,4
Fention	86,12	96,78	111,06	111,88	108,55	110,87	90,49	94,85	100,52	99,13	113,13	108,13	110,48	79,47	97,27	100,20	89,47	95,93	88,16	101,94	104,77	110,33	9,6
Fipronil	110,83	72,82	252,23	73,10	62,15	89,99	67,15	116,85	72,31	96,86	101,39	135,30	95,53	76,30	81,54	108,38	85,01	82,78	80,05	99,99	70,06	63,53	16,4
Fluvalinato (+iso)	126,56	102,07	125,10	100,64	95,71	101,78	98,15	116,55	118,49	109,45	119,62	104,40	116,12	121,13	97,94	127,12	99,85	95,52	104,68	102,13	107,39	116,78	10,6
Fosalone	91,84	118,22	118,13	91,85	91,83	105,48	122,02	114,27	118,15	106,62	95,42	87,86	101,55	106,76	99,13	90,66	92,11	78,86	91,92	104,24	107,80	114,32	12,0

