

# 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 00100 ROMA Tel: 39 06 57051 www.codexalimentarius.net Email: codex@fao.org Facsimile: 39 06 5705 4593

Tema 4a) del programa

CX/MAS 01/4

## PROGRAMA CONJUNTO FAO/OMS SOBRE NORMAS ALIMENTARIAS COMITÉ DEL CODEX SOBRE MÉTODOS DE ANÁLISIS Y TOMA DE MUESTRAS

23<sup>a</sup> reunión

*Budapest (Hungría), 26 de febrero – 2 de marzo de 2001*

### CRITERIOS PARA LA EVALUACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS ACEPTABLES A LOS EFECTOS DEL CODEX

#### ANTEPROYECTO DE DIRECTRICES SOBRE LA APLICACIÓN DEL ENFOQUE POR CRITERIOS POR EL COMITÉ SOBRE MÉTODOS DE ANÁLISIS Y TOMA DE MUESTRAS

(En el Trámite 3 del procedimiento)

#### Antecedentes

El Comité sobre métodos de análisis y toma de muestras ha seguido examinando la aplicación de los criterios para evaluar métodos de análisis aceptables en varias reuniones desde 1992. En seguida al examen de esta cuestión en la 20<sup>a</sup> reunión del Comité (1995), la 43<sup>a</sup> reunión del Comité Ejecutivo (1996) aprobó nuevos trabajos sobre los “Criterios para evaluar métodos de análisis aceptables a los efectos del Codex” en términos generales (ALINORM 97/3, Apéndice III).

La 22<sup>a</sup> reunión del Comité pidió que el Reino Unido, junto con Canadá, Australia, Finlandia, Francia, Alemania, los Países Bajos, Noruega, los Estados Unidos y la Secretaría del Codex, preparara un proyecto de directrices para examinarlo en su reunión siguiente. Al redactar el documento, debía tenerse en cuenta el contenido de las *Recomendaciones sobre la Lista de Comprobación de la Información Necesaria para Evaluar los Métodos de Análisis y Muestreo que Deban Someterse a Ratificación*. Si el documento facilitara ejemplos, éstos deberían ilustrarse como si se tratara de instrucciones prácticas sobre la aplicación del enfoque por criterios.

Puesto que el CCEXEC aprobó el trabajo sobre los criterios en términos generales, se distribuyen las directrices por la presente en el Trámite 3. Sin embargo, se podría necesitar una confirmación por el CCEXEC en cuanto a la elaboración específica de Directrices del Codex y el estado que se propone dar a tales directrices. El Comité tendrá que aclarar si el texto se debe elaborar como Directrices del Codex y asesoramiento a los gobiernos y entonces para su inclusión en el Volumen 13 del Codex o como instrucciones para los Comités del Codex en el Manual de Procedimiento.

Los gobiernos y los organismos internacionales interesados que deseen formular observaciones deberán hacerlo por escrito (si posible por correo electrónico) al Secretario, Programa Conjunto FAO/OMS sobre normas alimentarias, FAO, Viale delle Terme di Caracalla, 00100 Roma, Italia con copia a la Dra. Mária Váradi, Central Food Research Institute (KÉKI), Herman Ottó út 15, H-1022 Budapest, Fax : +361 212 9853 o 361 355 8928, Email : [m.varadi@mail.cfri.hu](mailto:m.varadi@mail.cfri.hu), **antes del 15 de enero de 2001**

**Nota:** Con respecto a las situaciones de conflicto, el estado de la discusión y el asesoramiento del Comité sobre Sistemas de Inspección y Certificación de las Importaciones y Exportaciones de Alimentos se encuentra en un documento distinto (CX/MAS 01/4 -Add.2)

## INTRODUCCIÓN

1. En las últimas reuniones del Comité del Codex sobre Métodos de Análisis y Toma de Muestras se examinaron documentos en que se presentaban argumentos para enmendar el actual procedimiento del Codex por el que los valores numéricos especificados en las normas del Codex se determinan aplicando métodos de muestreo y análisis prescritos. Los métodos de muestreo y análisis se elaboran y acuerdan mediante procedimientos del Codex definidos. Se declaró que había varias críticas que hacer a este procedimiento del Codex, en particular:

1. se niega al analista la libertad de elección, por lo que se le exige tal vez un método no apropiado en algunos casos;
2. el procedimiento impide el uso de la automatización;
3. resulta administrativamente difícil cambiar un método que se considera insatisfactorio o inferior por otro actualmente disponible.

2. El Comité ha aceptado en principio un enfoque alternativo por el que se adopten una serie de criterios definidos a los que se ajusten los métodos sin refrendar concretamente métodos específicos<sup>(1)</sup>.

3. El Comité acordó lo siguiente:

1. Este planteamiento de “criterios” ofrece mayor flexibilidad que el actual procedimiento adoptado por el Codex, en el caso de métodos no de definición, elimina la necesidad de examinar y ratificar como una serie de métodos del Tipo III. El Comité reconoció que rara vez ocurre que se ratifiquen muchos métodos del Tipo III para cualquier tipo de determinación específica; y se observó que ello reduce la eficacia del sistema del Codex vigente para la ratificación de métodos,
2. En algunos sectores de análisis de alimentos existen muchos métodos de análisis disponibles, que satisfacen los requisitos del Codex por lo que respecta a las características del método, pero que el CCMAS y la Comisión no los examinan por limitaciones de tiempo del Comité.
3. La aprobación de criterios más generalizados aseguraría que se introdujeran tales métodos en el sistema del Codex y no impidan los progresos en otros sectores de la comunidad analítica, y
4. Tal vez sea necesario continuar prescribiendo un sólo método de referencia del Tipo II para casos de controversias, pero el planteamiento de criterios podría ciertamente aplicarse a los actuales métodos del Tipo III.

## CRITERIOS PARA EVALUAR MÉTODOS DE ANÁLISIS ACEPTABLES PARA LOS FINES DEL CODEX

4. El Comité pidió que el Reino Unido, junto con Canadá, Australia, Finlandia, Francia, Alemania, los Países Bajos, Noruega, los Estados Unidos y la Secretaría del Codex, preparara un proyecto de directrices para examinarlo en su reunión siguiente. Al redactar el documento, debía tenerse en cuenta el contenido de las *Recomendaciones sobre la Lista de Comprobación de la Información Necesaria para Evaluar los Métodos de Análisis y Muestreo que Deban Someterse a Ratificación*.

5. El Grupo de trabajo redactó el “Anteproyecto de Directrices y instrucciones de trabajo para facilitar el enfoque por criterios para la selección de métodos de análisis para los fines del Codex” que se adjunta al presente documento como Apéndice I.<sup>1</sup>

## MEDIDAS RETROSPECTIVAS

6. Existe un gran número de métodos ya aprobados por el Codex. Se sugiere que, en el caso de que se adopte el “planteamiento de criterios”, tales métodos se dejen invariados en la forma actual, y que sólo se consideren como criterios los métodos que están todavía por elaborar o refrendar por el CCMAS en el ámbito de las normas del Codex.

**Nota de la Secretaría:** La Secretaría quisiera destacar que, como directrices en el Manual de Procedimiento, el texto propuesto no sería pertinente del punto de vista de su aplicación por los gobiernos miembros, al nivel nacional, bilateral o in otros foros. El Comité puede examinar la oportunidad de redactar una nueva versión de las directrices de tal modo que sean utilizables como una recomendación oficial del Codex.

---

<sup>1</sup> La Secretaría incluyó algunas modificaciones para asegurar la conformidad de los ejemplos con las normas y textos afines adoptados por el Codex.

## **ANEXO I: ANTEPROYECTO DE DIRECTRICES Y INSTRUCCIONES TRABAJO PARA FACILITAR EL ENFOQUE POR CRITERIOS PARA LA SELECCION DE METODOS DE ANALISIS PARA LOS FINES DEL CODEX**

### **INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES**

La Comisión del Codex Alimentarius (CAC) ha ratificado en el pasado métodos de análisis específicos para los fines del Codex. Estos métodos de análisis tienen que cumplir con los criterios de calidad establecidos en el Manual de Procedimiento del Codex. Sin embargo, la Comisión recién adoptó el “enfoque por criterios” (enfoque basado en el funcionamiento de los métodos) para la selección de los métodos de análisis en algunas situaciones. Este enfoque permite ratificar más bien los criterios para los métodos que los métodos específicos en la Comisión.

Estas Directrices destacan instrucciones de trabajo indicando como y cuando este nuevo enfoque debería ser utilizado en los Comités sobre productos al recomendar métodos de análisis al fin de ratificación por el Comité del Codex sobre métodos de análisis y toma de muestras, y su aceptación final por la Comisión.

### **SISTEMA ACTUAL**

El actual procedimiento para la adopción de métodos de análisis en el marco del Sistema del Codex estipula que el CCMAS examine y ratifique los métodos de análisis propuestos por los Comités sobre Productos al elaborar sus normas del Codex. Además, el CCMAS puede proponer métodos de análisis de aplicación general (por ej. elementos traza). Los métodos de análisis propuestos por los Comités sobre Productos o por el CCMAS pueden ser métodos del Codex del Tipo I, II, III o IV; estos tipos se definen en las Directrices sobre Métodos de Análisis y Muestreo del Codex que figuran en el Manual de Procedimiento del Codex. En las Directrices se reconoce que fundamentalmente existen dos clases de métodos de análisis, es decir:

- ◆ definición de procedimientos empíricos, en que el resultado del análisis depende del método (por ej. la determinación del contenido de “grasa” de un alimento),
- ◆ la determinación de una entidad química discreta en que los resultados del análisis no dependen en principio de los métodos (conocidos a veces como métodos racionales).

Además, para los métodos de análisis específicos debería darse preferencia a los métodos de análisis cuya fiabilidad ha sido establecida respecto de los criterios siguientes, seleccionados según proceda:

- ◆ especificidad
- ◆ exactitud
- ◆ precisión; repetibilidad intralaboratorio (en el mismo laboratorio), reproducibilidad interlaboratorios (en el mismo laboratorio y en otros laboratorios)
- ◆ límite de detección
- ◆ sensibilidad
- ◆ practicabilidad y aplicabilidad en condiciones normales de laboratorio
- ◆ otros criterios que puedan seleccionarse según proceda.

y, además,

- ◆ el método seleccionado debería elegirse sobre la base de su practicabilidad y debería darse preferencia a los métodos que puedan aplicarse para uso sistemático,
- ◆ todos los métodos de análisis propuestos deberían concernir directamente a la norma del Codex a la que se destina,
- ◆ debería darse preferencia a los métodos de análisis que puedan aplicarse uniformemente a varios grupos de productos respecto de los métodos que sólo son válidos para determinados productos,
- ◆ debería darse preferencia a los métodos de análisis oficiales elaborados por organizaciones internacionales que se ocupan de alimentos o grupos de alimentos.

### **NUEVO PLANTEAMIENTO**

El nuevo planteamiento se aplicará solamente para determinar analitos químicos específicos (es decir, métodos del Tipo II y Tipo III). No se aplicará a los métodos de análisis de definición del Tipo I: no obstante, se ha de señalar que la mayor parte de los métodos empíricos (es decir, los métodos del Tipo I) exigidos por la Comisión del Codex Alimentarius han sido ya adoptados por la Comisión. Los métodos

empíricos específicos ya adoptados por la Comisión quedan vinculados a la norma correspondiente. No es necesario revisarlos, a no ser que se revise la norma en cuestión. En tal caso el Comité del Codex sobre el producto en cuestión deberá recomendar todavía un único método del Tipo I, que será evaluado por el Comité del Codex sobre Métodos de Análisis y Toma de Muestra por su propio valor.

Cuando el Comité del Codex sobre el producto en cuestión elabora una norma y el método de análisis correspondiente, el Comité decidirá si el método que ha de elaborarse es un procedimiento empírico del Tipo I, un procedimiento racional del Tipo II/III o un procedimiento del Tipo IV. El Comité del Codex sobre el producto en cuestión procederá luego conforme a las pautas siguientes:

### ***Métodos del Tipo I***

En el sistema actual es un método que determina un valor al que sólo puede llegarse en términos del método propiamente dicho y sirve por definición como único método para establecer el valor aceptado de la determinación del elemento en cuestión.

El procedimiento para los métodos del Tipo I sigue siendo como hasta ahora, es decir, se aplican métodos específicos a la norma para el producto en cuestión y se examinan luego para su ratificación por el CCMAS. Como los métodos del Tipo I son empíricos, es decir, el resultado analítico está íntimamente ligado al método aplicado para obtener dicho resultado, no es oportuno separar la especificación y el método para determinar dicha especificación.

El Comité sobre el producto en cuestión seleccionará como hasta ahora el método del Tipo I apropiado. Se le exigirá que satisfaga los criterios indicados anteriormente. El método se enviará al CCMAS para su examen y ratificación. No habrá ningún cambio respecto al sistema actual.

El número de métodos del Tipo I que habrá de ratificar el CCMAS disminuirá en el futuro, ya que disminuye el número de especificaciones vinculadas al producto específico en cuestión sin métodos vinculados. En el ámbito internacional, existe la tendencia a considerar que los aspectos de inocuidad del alimento tenga mayor importancia que los aspectos de composición/producto. El Codex está siguiendo esta tendencia y, en consecuencia, la mayoría de los métodos remitidos por Comités del Codex “activos” se referirán a sustancias químicas discretas identificables (es decir, serán métodos del Tipo II o III). Además, existe la tendencia a que haya “pocos” métodos diferentes para cualquier procedimiento empírico específico y, por consiguiente, la posición analítica es relativamente “estable” a lo largo de tiempo.

### ***Métodos del Tipo II y III***

*Tipo II: Método de referencia:* En el sistema actual es el denominado Método de referencia, al que no se aplican los métodos del Tipo I. Debería ser seleccionado entre los métodos del Tipo III (como se ha definido anteriormente) y recomendarse su uso en casos de controversia y para fines de calibración.

*Tipo III: Método alternativo aprobado:* En el sistema actual es un método que satisface los criterios exigidos por el Comité del Codex sobre el Método de Análisis y Toma de Muestras para los métodos que pueden utilizarse para fines de control, inspección o reglamentación.

El Comité del Codex sobre el producto en cuestión podrá continuar proponiendo un método de análisis apropiado para la entidad química que ha de determinarse, o elaborar un conjunto de criterios a los que deberá ajustarse el método aplicado para la determinación en cuestión. Se espera que el Comité del Codex sobre el producto en cuestión considerará más conveniente recomendar un método específico y pedir al CCMAS que “convierta” dicho método en criterios apropiados. El CCMAS ratificará luego dichos criterios, que formarán parte de la normas del Codex para el producto en cuestión sustituyendo al método de análisis recomendado. Si es el Comité del Codex sobre el producto en cuestión quien elabore los criterios en vez de asignar esta tarea al Grupo de Trabajo de Ratificación del CCMAS, dicho Comité deberá seguir las instrucciones establecidas para la elaboración de criterios específicos, que se describen más adelante. Estos criterios deberán ser aprobados/recomendados para la determinación en cuestión.

Sin embargo, los Comités sobre los productos son principalmente responsables de la selección de los métodos de análisis y de los criterios. Si un Comité sobre los productos no puede establecer un método de análisis o los criterios a pesar de varias solicitudes, el CCMAS puede proponer un método adecuado y “convertir” este método en unos criterios adecuados.

Cuando el CCMAS ratifica, o recomienda, un método del Tipo II o III, examina la aplicabilidad del método en una determinada situación. En ocasiones, el CCMAS examina para ratificación varios métodos aplicados para el mismo tipo de determinación: uno de ellos será seleccionado, a menudo sobre bases arbitrarias, como el método del Tipo II, clasificando los métodos restantes como métodos del Tipo III.

En el futuro, cualquier método, sobre el cual pueda demostrarse que satisface las características analíticas establecidas, será “aprobado” para su uso para los fines del Codex como método del Tipo III.

Las características analíticas mínimas del Codex “aprobadas” incluirán los siguientes criterios numéricos, así como los criterios generales para los métodos establecidos en el Manual de Procedimiento del Codex:

- precisión (dentro del mismo laboratorio y entre laboratorios, pero obtenidos a partir de datos de ensayo en colaboración más que a partir de consideraciones de incertidumbre de determinación)
- recuperación
- especificidad (efectos de interferencia, etc.)
- aplicabilidad (matriz, grado de concentración y preferencia atribuida a los métodos “generales”)
- límites de detección/determinación, si procede, para la determinación
- linealidad

El CCMAS obtendrá los datos correspondientes a los citados criterios normalmente en un grupo especial de trabajo sobre ratificación establecido bajo los auspicios del Comité en sus reuniones. El CCMAS ha definido los términos que han de utilizarse para cada una de las características que han de evaluarse. Estas características figuran en el Anexo III. Una vez establecidos los criterios, no será necesario distinguir entre métodos del Tipo II y III: todos los procedimientos que se ajusten a los criterios serán igualmente válidos. Sin embargo, los laboratorios tendrán que demostrar que para cualquier método utilizado su aplicación esta de acuerdo con las normas de calidad de los laboratorios adoptadas por la comisión del Codex Alimentarius.

**[Nota:** se deberá resolver la cuestión de las situaciones de conflicto. Algunos países prefieren un método del Tipo II en el marco del sistema Codex, otros prefieren la equivalencia total de los métodos, suponiendo que el laboratorio esté “bajo control”. ]

Muchos datos requisitos por el CCMAS se deberían suministrar por los Comités del Codex sobre los productos, en seguido a la adopción de *la Lista de Comprobación de la Información Necesaria para Evaluar los Métodos de Análisis y Muestreo que Deban Someterse a Ratificación*.

En la práctica, se debe considerar que los Comités sobre productos suministran raramente o casi nunca tal información.

**[Nota :** La lista de comprobación se incluye en el presente documento en el Anexo III, pero se quitará del texto en el proyecto final]

#### ***Métodos del Tipo IV***

En el sistema actual es un método que se ha utilizado tradicionalmente o bien que se ha introducido recientemente pero respecto del cual no se han determinado todavía los criterios de validación necesarios para la aceptación por el Comité del Codex sobre Métodos de Análisis y Toma de Muestras.

Los métodos del Tipo IV se considerarán como hasta ahora, es decir, serán “señalados” por el CCMAS pero no ratificados formalmente. Los métodos del Tipo IV son métodos que pueden aspirar a ser del Tipo I, II y III.

Los métodos del Tipo IV continuarán siendo considerados, en cuanto tales, procedimientos tradicionales. No será posible convertirlos en criterios, ya que se desconocerán sus características de precisión: los métodos del Tipo IV no han sido sometidos a ensayos en colaboración. **[Nota:** actualmente se están elaborando en el ámbito internacional procedimientos para la elaboración de procedimientos de validación de métodos internos. Una vez elaborados éstos, el CCMAS podrá considerarlos como normas de calidad apropiadas para métodos de análisis del Tipo IV]

#### **CONVERSIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS ESPECÍFICOS EN CRITERIOS DE MÉTODOS POR EL CCMAS**

El CCMAS ratifica métodos de análisis específicos que le remiten los Comités del Codex sobre productos. Recomienda también la adopción de determinados métodos de análisis generales del Codex que no están vinculados a ninguna norma de calidad específica. El CCMAS tomará la información que debería suministrar el Comité del Codex que solicita la ratificación del método y lo convertirá en idóneas características generalizadas. El CCMAS convertirá en criterios los métodos del Tipo II y III que se le remitan para ratificación.

Se necesitará información sobre los siguientes criterios para poder proceder a la conversión:

- ◆ exactitud
- ◆ aplicabilidad (matriz, grado de concentración y preferencia atribuida a los métodos “generales”)
- ◆ límite de detección
- ◆ límite de determinación
- ◆ precisión; repetibilidad intralaboratorio (dentro del mismo laboratorio), reproducibilidad intralaboratorio e interlaboratorios (dentro del mismo laboratorio y entre laboratorios), pero obtenidos a partir de datos de ensayo en colaboración más que a partir de consideraciones de incertidumbre de la determinación
- ◆ recuperación
- ◆ selectividad
- ◆ sensibilidad
- ◆ linealidad

Estos términos, así como otros términos de importancia, se definen en el Anexo I. En dicho Anexo se incluyen también observaciones sobre cada uno de los términos, si procede, junto con valores numéricos aceptables propuestos.

El CCMAS evaluará el funcionamiento analítico efectivo del método, según se ha determinado en su validación. Se tendrán en cuenta a tal efecto las características de precisión apropiadas, obtenidas en ensayos en colaboración que hayan podido realizarse sobre el método, junto con los resultados a los que se ha llegado en otros trabajos de elaboración realizados durante la elaboración del método. El conjunto de criterios que se elaboren formará parte del informe del CCMAS y se incluirá en la correspondiente norma del Codex para el producto en cuestión.

Además, el CCMAS identificará los valores numéricos aplicables a los criterios a los que desearía que tal método se ajustara, es decir, serán a la vez criterios activos y reactivos.

### **Aceptación de los valores aplicados**

En el Manual de Procedimiento del Codex figuran las definiciones que se requieren para aplicar las Instrucciones, complementadas con las observaciones que figuran en el Anexo II.

### **MEDIDAS RETROSPECTIVAS**

Existe un gran número de métodos ya aprobados por el Codex. Se sugiere que, en el caso de que se adopte el enfoque por de criterios, tales métodos se dejen invariados en la forma actual, y que sólo se consideren como criterios los métodos que están todavía por elaborar en las normas o refrendar por el CCMAS, con la excepción de los casos donde se examinan múltiples métodos a fines de ratificación como métodos del Tipo III por el CCMAS, por ejemplo los elementos traza.

## **ANEXO I: TERMINOLOGÍA ANALÍTICA PARA USO DEL CODEX E INFORMACIÓN SOBRE LOS VALORES NUMÉRICOS ACEPTABLES<sup>2</sup>**

En el Manual de Procedimiento de la Comisión figura información sobre la Terminología Analítica para uso del Codex. Más adelante se indica la terminología que ha de enmendarse o aplicarse. A continuación se indican los términos que pueden utilizarse en la elaboración de los criterios:

### **TERMINOLOGIA**

En el Manual de Procedimiento se definen los términos siguientes:

- ◆ Exactitud
- ◆ Aplicabilidad
- ◆ Precisión

---

<sup>2</sup> Nota de la Secretaría: una vez acordada la inclusión de determinados términos en la lista de definiciones de términos analíticos, los detalles de sus definiciones deberán examinarse en relación con el tema 7 del programa junto con los relativos a los “límites”.

- ◆ Selectividad
- ◆ Sensibilidad

## OTROS TÉRMINOS QUE HAN DE UTILIZARSE EN EL PLANTEAMIENTO DE CRITERIOS

### Límite de detección

El límite de detección se define convencionalmente como muestra de control +  $3\sigma$ , en que  $\sigma$  representa la desviación normal de la señal del valor de la muestra de control (Definición de la UIQPA).

Sin embargo, una definición alternativa permite superar las objeciones con respecto al enfoque arriba mencionado (la variabilidad al límite de medición nunca se puede superar): se base en el valor de la desviación normal de reproducibilidad cuando se encuentra fuera de control (con  $3\sigma_R = 100\%$ ,  $\sigma_R = 33\%$  aproximados a 50% debido a la variabilidad alta). Tal valor se relaciona directamente al analito y al sistema de medición y no se base en el sistema local de medición.

### Límite de determinación

Lo mismo que el límite de detección, salvo que se requiere  $6\sigma$  o  $10\sigma$  en vez de  $3\sigma$ .

Sin embargo, una definición alternativa similar al límite de detección se refiere a  $3\sigma_R = 25\%$ . Este valor no discrepa mucho del valor para el límite de detección porque el límite superior del límite de detección se combina sin distinción con el límite inferior del límite de determinación.

### Recuperación

Proporción de la cantidad de analito presente o añadida al material de ensayo, que se extrae y presenta para medición.

### Selectividad

Selectividad se define como la capacidad de un método para determinar analitos específicos en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes.

La selectividad es el término recomendado de química analítica para expresar la capacidad de un método para determinar analitos específicos con interferencias de otros componentes. Se puede establecer una clasificación de la selectividad. La utilización del término especificidad para el mismo concepto se debe evitar porque puede crear confusión.

### Linealidad

La capacidad de un método de análisis en el marco de una cierta variación, para dar una solución instrumental o resultados proporcionales a la calidad del analito por analizar en las muestras. Esta proporcionalidad se expresa por una expresión matemática definida a priori. Los límites de la linealidad son los límites de las concentraciones dentro de las cuales un modelo de calibración lineal se puede aplicar con un nivel de confianza conocido (generalmente igual a 1%).

## EVALUACIÓN DE LA ACEPTABILIDAD DE LAS CARACTERÍSTICAS DE PRECISIÓN DE UN MÉTODO DE ANÁLISIS

Los valores calculados de repetibilidad y reproducibilidad pueden compararse con los correspondientes a los métodos vigentes. Si los resultados son satisfactorios, podrá utilizarse el método como método validado. Si no se dispone de un método con el cual comparar los parámetros de precisión, en tal caso los valores teóricos de repetibilidad y reproducibilidad podrán calcularse aplicando la ecuación de Horwitz.

“Trompeta” y ecuación de Horwitz:  $RSD_R = 2^{(1-0,5\log C)}$

Los valores son:

Tasa de concentración	RSD <sub>R</sub>
1 (100%)	2
10 <sup>-1</sup>	2.8
10 <sup>-2</sup> (1%)	4
10 <sup>-3</sup>	5.6
10 <sup>-4</sup>	8
10 <sup>-5</sup>	11
10 <sup>-6</sup> (ppm)	16
10 <sup>-7</sup>	23
10 <sup>-8</sup>	32
10 <sup>-9</sup> (ppb)	45

Horwitz ha derivado la ecuación después de estudiar los resultados de muchos (~3000) ensayos en colaboración. Si bien representa los valores medios de RSD<sub>R</sub> y es una aproximación de la precisión posible que puede lograrse, los puntos de los datos de ensayos en colaboración “aceptables” quedan dentro de una gama de más y de menos dos veces superiores a los valores derivados de la ecuación. Se observa que esta curva idealizada suave es independiente de la naturaleza del analito o de la técnica analítica utilizada para efectuar la medición. En general, los valores tomados de esta curva son indicativos de la precisión alcanzable y aceptable del método analítico por diferentes laboratorios. Su aplicación proporciona un medio satisfactorio sencillo de evaluar la aceptabilidad de la precisión del método.

Se puede demostrar convenientemente para cualquier combinación de método/concentración calculando los valores HORRAT, es decir,

Ho<sub>r</sub> El valor HORRAT para la repetibilidad es el RSD<sub>r</sub> observado dividido por el valor RSD<sub>r</sub> estimado de la ecuación de Horwitz aplicando la hipótesis  $r=0,66R$ .

Ho<sub>R</sub> El valor HORRAT para la reproducibilidad es el valor RSD<sub>R</sub> observado dividido por el valor RSD<sub>R</sub> calculado mediante la ecuación de Horwitz.

### Valores inferiores a 120µg/kg

Se debe notar que se ha calculado de nuevo la ecuación a la luz de recientes ensayos en colaboración. Thompson<sup>1</sup> los ha publicados y recomienda utilizar una desviación estandar constante de 22% para los valores inferiores a 120µg/kg.

### REFERENCIA

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.

## ANEXO II: EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes proceden de documentos de la EU o del CCMAS:

### CRITERIOS GENERALIZADOS DEL CCMAS PARA LOS ELEMENTOS TRAZA

Parámetro	Valor/Observación
Aplicabilidad	Todos los alimentos
Límite de detección	No mas del 1/20 del valor de la especificación
Límite de determinación	No mas del 1/10 del valor de la especificación
Precisión	Valores HORRAT <sub>T</sub> y HORRAT <sub>R</sub> menos de 2 en el ensayo de colaboración para la validación
Recuperación	80% - 105%
Especificidad	No interferencias cruzadas permitidas

Es decir, cualquier método se puede utilizar en el trabajo de validación si se conforma a los criterios mencionados arriba.

Se pueden establecer criterios similares para cada uno de los elementos traza incluidos en las Tablas 1 y 2.

Características de funcionamiento que se pueden posiblemente incluir en una Directiva de la Comisión EU para establecer los métodos de muestreo y de análisis para el control oficial de los niveles de ciertos contaminantes en los alimentos

#### *A. Plomo, Cadmio, Mercurio y Arsénico:*

Parámetro	Valor/Observación
Aplicabilidad	Todos los alimentos
Límite de detección	No mas del 1/10 del valor de la especificación
Límite de determinación	No mas del 1/5 del valor de la especificación
Precisión	Valores HORRAT <sub>T</sub> y HORRAT <sub>R</sub> menos de 1.5 en el ensayo de colaboración para la validación
Recuperación	80% - 105% (según indicado en el ensayo de colaboración)
Especificidad	No interferencias cruzadas permitidas

Notas:

Los valores de precisión se calculan a partir de la ecuación de Horwitz (Ref. 5):

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

donde:

RSD<sub>R</sub> es la desviación estándar calculada a partir de los resultados obtenidos en condiciones de reproducibilidad  $[(s_R / \bar{x}) \times 100]$ .

C es la concentración (1 = 100g/100g, 0.001 = 1000 mg/kg)

Esta ecuación de precisión generalizada se encuentra independiente del analito y de la matriz pero depende únicamente de la concentración para la mayoría de los métodos de análisis de rutina.

## **ANEXO III: RECOMENDACIONES SOBRE LA LISTA DE COMPROBACIÓN DE LA INFORMACIÓN NECESARIA PARA EVALUAR LOS METODOS DE ANÁLISIS Y MUESTREO QUE DEBAN SOMETERSE A RATIFICACIÓN**

### **CLASE DE INFORMACIÓN NECESARIA PARA LA PRESENTACIÓN DE LOS METODOS AL EXAMEN DEL COMITE DEL CODEX SOBRE METODOS DE ANÁLISIS Y TOMA DE MUESTRAS**

#### **1. FORMA DE PRESENTACION DE LA INFORMACION**

##### **1.1 INFORMACIÓN DE IDENTIFICACIÓN**

###### *1.1.1 Comité del Codex responsable*

El Comité del Codex que pide la ratificación para referencias y remisiones.

###### *1.1.2 Norma del Codex y estado de aprobación*

Una referencia al producto regulado, al estado de aprobación de la norma y a la documentación del Codex pertinente.

###### *1.1.3 Analito o propiedad*

El compuesto específico, componente o propiedad (química, física o microbiológica) que debe medirse y respecto de la cual se haya estipulado un límite o especificación en la norma correspondiente.

###### *1.1.4 Especificación o límite del Codex*

La especificación, límite, tolerancia o directriz que figure en la norma y que estipule el límite entre el material aceptable e inaceptable.

###### *1.1.5 Método de análisis*

- a) Título y principio - Una descripción del método de análisis que comprenda un resumen de los principios de aislamiento y/o medición.
- b) Límite de detección, límite de determinación, o margen aplicable (según convenga).
- c) Clasificación (tipo) - El método de clasificación definido en el Manual de Procedimiento de la Comisión del Codex Alimentarius, págs. 135-136, con las enmiendas aprobadas por la Comisión en 1991 (Ref. ALINORM 91/21 o ALINORM 91/23, párr. 43:

Métodos de definición	(Tipo I)
Métodos de referencia	(Tipo II)
Otros métodos apropiados	(Tipo III)
Métodos provisionales	(Tipo IV)

- d) Referencias de las fuentes institucionales o bibliográficas de los métodos de análisis que indiquen la publicación científica o técnica, el documento del Codex, o el número de referencia interno de la organización nacional o internacional, según proceda. Las referencias deberían permitir la búsqueda de los primeros documentos en que se examina la aplicación del método al analito o al producto en cuestión.

#### **B. 1.2 DISEÑO, ORGANIZACIÓN Y PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL ESTUDIO EN COLABORACIÓN EN QUE SE BASA LA APROBACIÓN DEL MÉTODO**

El diseño y organización del estudio en colaboración del método debe ajustarse a los principios enunciados en el Protocolo Armonizado de la UIQPA de para el Diseño, Organización e Interpretación de los Estudios sobre Rendimiento de los Métodos (Ref.: IUPAC (1995) Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method Performance Studies, Pure and Appl. Chem. 67, 311-343)<sup>3</sup>.

###### *1.2.1 Referencia bibliográfica del estudio en colaboración*

Debe indicarse la referencia bibliográfica del estudio en colaboración publicado, la signatura del documento del Codex o el número interno de referencia de la organización nacional o internacional pertinente, según corresponda. Las referencias bibliográficas deben ser completas, a fin de que el bibliotecario pueda obtener el documento directamente de la publicación correspondiente, a través de un préstamo entre bibliotecas o solicitándolo a la organización responsable de su elaboración.

### 1.2.2 *Diseño*

Los números de los materiales, laboratorios, determinaciones, reproducciones y ensayos utilizados. Si éstos varían según el material, tal vez deba introducirse en el cuadro una línea de separación para la información variable.

### 1.2.3 *Identificación y composición del material*

Los materiales pueden identificarse en los encabezamientos de las columnas de los cuadros de datos, incluida la información indicada en 1.2.4 a 1.2.8.

### 1.2.4 *Eliminación de valores atípicos*

Indíquese el número de laboratorios que quedan después de haber eliminado los valores atípicos y/o el porcentaje de valores atípicos que deben rechazarse para obtener los parámetros de precisión señalados en 1.2.8. Si no se ha rechazado ningún valor atípico, indíquese 0. Indíquense los números de identificación de los laboratorios eliminados, a fin de detectar, si lo hubiere, un sesgo sistemático persistente en cualquiera de ellos.

### 1.2.5 *Concentración de analitos o valor de una propiedad*

Comuníquese si se conoce o supone. Si es la misma en todo el proceso, puede incorporarse en el material de identificación 1.2.3.

### 1.2.6 *Valor medio calculado y unidades*

Indíquese el valor medio calculado para cada material y las unidades en el encabezamiento. Si el número de reproducciones comunicado por cada laboratorio no es igual, utilícese la media de cada laboratorio para calcular la media evitando ponderar los resultados.

### 1.2.7 *Recuperación*

Comuníquese el porcentaje de recuperación, si se conoce o supone la cantidad de analitos presentes.

### 1.2.8 *Parámetros de precisión*

**Comuníquense los siguientes parámetros de precisión:**

- a) Desviación estándar de la repetibilidad (intralaboratorio)  $s_r$ , en las mismas unidades que la media.  
Desviación estándar relativa de la repetibilidad ( $s_r \times 100/\text{media}$ ).  
Límite de repetibilidad ( $2,8 \times s_r$ ).
- b) Desviación estándar de la reproducibilidad (entre laboratorios e intralaboratorio),  $s_R$ , en las mismas unidades que la media.  
Desviación estándar relativa de la reproducibilidad  $s_R \times 100/\text{media}$ ).  
Límite de reproducibilidad ( $2,8 \times S_R$ ).

**Comuníquense los parámetros de precisión (1) con todos los resultados válidos y (2) con los resultados tras eliminar los valores atípicos. Excluir los datos de los laboratorios que no hayan seguido el método, que hayan señalado haber tenido problemas con los instrumentos o columnas que empleen sistemas cuyos parámetros no se ajusten a las especificaciones, o que hayan presentado un funcionamiento anómalo similar.**

Debe calcularse la desviación estándar para cada material. Las desviaciones estándar relativas suelen ser los parámetros de precisión más informativos en el análisis de alimentos. Es importante reconocer que la desviación estándar relativa entre laboratorios no se obtiene calculando la desviación estándar de todos los datos de un material (salvo cuando se hace una sola determinación); debe obtenerse mediante un "análisis unidireccional de la variancia", como lo demuestra la porción Steiner del Manual Estadístico de la AOAC, o ISO 5725, sección 7.2 (b).

## 2. NOTAS

(Otra información, excepciones y razones por las cuales no se han seguido las recomendaciones.)

2.1 Referencias al mismo método aprobado para otras normas del Codex

2.2 Si existe un método del Codex para determinar el analito o propiedad en cuestión en un producto diferente y dicho método no se recomienda para la norma estipulada para el producto que se está examinando, explíquese por qué no se utiliza el primer método y se utiliza otro para ese producto o concentración.

2.3 Si se dispone de un método general del Codex para este analito o propiedad y no se utiliza en esta norma, indíquense las razones por las cuales no se utiliza el método general.

2.4 Indíquense las razones de cualquier modificación del método utilizado o aprobado anteriormente para otros productos o del método general.

#### **4. REFERENCIAS**

Horwitz, W. (1995) Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method Performance Studies, Pure and Appl. Chem. 60, 855-864.

Youden, W.J. & Steiner, E.H. (1975) Statistical Manual of the AOAC.

International Organization for Standardization (ISO). International Standard 5725:1986. Precision of Test Methods - Determination of Repeatability and Reproducibility for a Standard Test Method by Interlaboratory Tests. Se puede obtener directamente de la ISO, Ginebra, Suiza, o de las organizaciones nacionales de normalización. En curso de revisión.