



TestQual, S.L.
(Proveedor de Programas de Intercomparación)

*Pol.Industrial Oeste,
Av.Principal, Parcela 21/1
C.P.30169 San Ginés, Murcia
Teléfono: 868 949 486 / 676 367 555*



INFORME FINAL
TestQual 65-Naranja

LABORATORIO PARTICIPANTE: AGQ MAROC
CÓDIGO ASIGNADO: TQ15-065-018
FECHA DE EMISIÓN DEL INFORME: 23/11/2015

Enrique Longueira Suárez
Director técnico de TestQual S.L.

ÍNDICE

1. Resumen	pg.03
2. Muestras objeto de la comparación	pg.04
3. Procedimiento de medida	pg.04
4. Tratamiento estadístico	pg.05
5. Resultados	pg.07
6. Representación gráfica de los z-scores obtenidos por los laboratorios	pg.09
7. Estudio de homogeneidad y estabilidad del material de estudio	pg.10
8. Métodos utilizados por los participantes	pg.11
9. Referencias bibliográficas	pg.12

1. RESUMEN

El objetivo del programa de intercomparación **TestQual 65 Naranja** no es más que determinar y evaluar la eficacia de los laboratorios participantes para la medición de los parámetros cubiertos en el ejercicio, así como facilitar el cumplimiento con los requisitos de la norma ISO/IEC 17025.

En este programa de intercomparación se propuso la determinación de **ditiocarbamatos en naranja**. Una vez estudiadas las solicitudes de participación (en función tanto de los límites de cuantificación para los analitos que investigue del laboratorio solicitante como de su situación geográfica), **diecinueve participantes** fueron aceptados, y se les envió el material de estudio en **septiembre del 2015**. El valor asignado de concentración para cada compuesto (sin ajustes de recuperación) se calculó a partir de los resultados obtenidos por los participantes.

Se consideró que los resultados de cada laboratorio eran satisfactorios si el parámetro de z-score era de $|z| \leq 2$, cuestionables si $2 < |z| \leq 3$ e insatisfactorio si $|z| > 3$.

A continuación se muestran las fechas más relevantes de la cronología del ejercicio:

Fecha	Actividad	Dirigido por
<i>15/09/2015</i>	<i>Fecha límite para el envío de solicitudes</i>	<i>Laboratorios participantes</i>
<i>22/09/2015</i>	<i>Fecha de envío de las muestras objeto de ensayo</i>	<i>Organizador</i>
<i>14/10/2015</i>	<i>Fecha límite para el envío de los resultados</i>	<i>Laboratorios participantes</i>
<i>Noviembre 2015</i>	<i>Envío del Informe Final</i>	<i>Organizador</i>

Coordinador del programa: Enrique Longueira (elongueira@testqual.com)

A cada laboratorio le fue asignado por la organización un código de laboratorio identificativo con el que participó en el ejercicio. Dichos códigos sólo son conocidos por el organizador y el propio participante, y fueron considerados confidenciales durante todo el ejercicio.

En el caso de que algún participante desee apelar contra la evaluación del desempeño del programa de intercomparación, debe enviar por escrito su apelación a elongueira@testqual.com, explicando las razones de la misma.

2. MUESTRAS OBJETO DE LA COMPARACIÓN

Se compraron aproximadamente 30 Kg. de **Naranja** ecológica en un comercio de Murcia. De ellos, 20 Kg se rociaron mediante fumigación con una disolución en agua del siguiente formulado comercial:

Formulado	Materia activa
<i>Maxil</i>	<i>Mancozeb 64% (p/p)</i>

Las muestras rociadas se dejaron secar al aire durante 3 horas, y a continuación se cortaron y se sumergieron en N₂ líquido. Una vez completamente congeladas, se trituró hasta obtener un polvo fino, el cual se vertió en un homogeneizador para asegurar su completa homogeneidad.

Posteriormente y siempre con el material de estudio congelado, se envasaron porciones de aproximadamente **500g** en botellas de plástico con sello de presión y tapón roscado previo etiquetado de las mismas. Cada muestra envasada fue guardada a una temperatura inferior a -20°C hasta su posterior envío a cada laboratorio participante.

De estas muestras, 10 de ellas, fueron enviadas a analizar por el laboratorio colaborador para comprobar su homogeneidad, y 2 más se reservaron para hacer los ensayos de estabilidad. Estos ensayos fueron realizados por un laboratorio subcontratado que posee las acreditaciones necesarias de acuerdo con las exigencias de las normas ISO 13528 y UNE-EN ISO/IEC 17043 en vigor (Laboratorio Químico Microbiológico, S.A.).

Una vez comprobada la homogeneidad de las muestras, estas fueron enviadas a los participantes mediante mensajería urgente, en condiciones que aseguran la correcta recepción de las mismas.

3. PROCEDIMIENTOS DE MEDIDA

En este ejercicio los laboratorios debían de detectar y cuantificar **el contenido de disulfuro de carbono** en las muestras enviadas siguiendo sus procedimientos habituales, y expresar sus resultados en µg/Kg rellenando completamente el formulario "Resultados" de su Área Privada de nuestra página web www.testqual.com
Cada laboratorio debía de informar de un único resultado.

Las técnicas y métodos de análisis utilizados fueron elegidos por los participantes, y se detallan más adelante.

4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

El número de cifras significativas y las unidades figuran tal y como fueron informadas por los participantes.

El cálculo del **valor asignado (X)** se determinó utilizando la media robusta de los resultados considerados como válidos para el cálculo estadístico (es decir, tras la eliminación de los valores aberrantes), según la norma ISO13528 en vigor.

Los valores considerados como **aberrantes** fueron previamente descartados para el cálculo del valor asignado utilizando las indicaciones del Protocolo Harmonizado de la IUPAC, según el cual han sido considerados como aberrantes los resultados que se diferencien en más de un $\pm 50\%$ de la mediana de todos los resultados informados por los participantes.

La **incertidumbre estándar (u_x)** se calculó mediante estadística robusta a partir de la siguiente fórmula:

$$u_x = 1,25 \times (s^*/\sqrt{p})$$

Siendo s^* la desviación estándar robusta de los resultados y p el número de resultados considerados como válidos.

La **desviación estándar para la evaluación del desempeño**, también llamada **desviación estándar objetivo, ($\hat{\sigma}$)** se obtuvo de la fórmula:

$$\hat{\sigma} = b_i \times X$$

Siendo $b_i = \%_{DSRA} / 100$, donde $\%_{DSRA}$ es la desviación estándar relativa asignada.

En este caso, la desviación estándar relativa asignada es del **30%**. Su valor fue fijado previamente por la organización (en base a la experiencia en ejercicios similares) e informado en el protocolo del ejercicio.

La **evaluación del desempeño** de los laboratorios participantes se realizó de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en el apartado de referencias bibliográficas de este informe.

El criterio utilizado es el parámetro z , definido de la siguiente manera:

$$z = (x - X) / \hat{\sigma}$$

Donde x es el valor dado por cada laboratorio, X es el valor asignado y $\hat{\sigma}$ es la desviación estándar objetivo del ejercicio, para cada uno de los analitos.

El valor de z -score podrá ser interpretado como se muestra:

$ z \leq 2$	Satisfactorio
$2 < z \leq 3$	Cuestionable
$ z > 3$	Insatisfactorio

Falsos negativos: son analitos presentes en la muestra por encima del límite de cuantificación del ejercicio establecido previamente por TestQual, S.L. (**10 µg/Kg**), que no han sido informados como detectados por el laboratorio participante. A estos resultados se les calcula un valor de z-score derivado de asignarle a dicho laboratorio un resultado equivalente al límite de cuantificación del propio laboratorio para el analito en cuestión dividido entre 2.

Falsos positivos: son analitos informados por el laboratorio participante por encima del límite de cuantificación establecido por TestQual para este ejercicio (**10 µg/Kg**), que no han sido utilizados en la preparación de la muestra ni detectados por el laboratorio colaborador de TestQual, S.L. encargado de realizar los análisis previos. Serán informados en la tabla 3.

Test de homogeneidad: se enviaron a analizar, por duplicado, las 10 muestras aleatoriamente separadas en el congelador para hacer los estudios de homogeneidad en el laboratorio colaborador. Una vez recibidos los resultados, se realizó su estudio estadístico de acuerdo con el Protocolo Harmonizado publicado por la IUPAC.

El criterio de aceptación para asegurar que las muestras son homogéneas para el ejercicio de intercomparación fue que $S_{sam}^2 < c$, donde S_{sam} es la desviación estándar entre las muestras y $c = F_1 \sigma_{all}^2 + F_2 S_{an}^2$. F_1 y F_2 son constantes de 1.88 y 1.01 respectivamente, para 10 muestras, y $\sigma_{all}^2 = (0.3 \hat{\sigma})^2$, donde $\hat{\sigma}$ es la desviación estándar para la evaluación del desempeño: $\hat{\sigma} = 0.25 \times \bar{X}$, donde \bar{X} es la media de los 20 valores.

Test de estabilidad: se enviaron a analizar, por duplicado, 3 muestras para el control de estabilidad, antes, durante y a la finalización del ejercicio (una vez todos los laboratorios enviaron los resultados finales).

Los resultados del estudio de estabilidad, se evalúan estadísticamente, sometiéndose a un criterio de aceptación basado en las exigencias de la Guía SANCO en vigor (SANCO/12571/2013 *Guidance document on analytical quality control*), para ensayos en condiciones de repetibilidad (apartados F9 y F10) en la que la exigencia requerida a éstos es $\pm 10\%$.

El criterio de aceptación para asegurar que las muestras han sido estables durante todo el tiempo que ha durado el ejercicio es el siguiente:

$$|(X_{t1} - X_{t2}) / X_{t1}| \times 100 \leq 10\%$$

$$|(X_{t1} - X_{t3}) / X_{t1}| \times 100 \leq 10\%$$

Siendo $|(X_{t1} - X_{tn}) / X_{t1}|$ la diferencia entre las medias de las muestras analizadas antes, durante, y al final del ejercicio.

*Los resultados de ambos test se muestran más adelante.

5. RESULTADOS

Los **resultados** enviados por los laboratorios y su evaluación del desempeño se muestran a continuación:

Disulfuro de carbono (\bar{X} =149,63 μ g/Kg) (u_x = 5,51 μ g/Kg)			
Código del laboratorio	X (μg/Kg)	LC (μg/Kg)	z-score
TQ15-065-001	145	50	-0,1
TQ15-065-002	132	50	-0,4
TQ15-065-003	140	10	-0,2
TQ15-065-010	147	10	-0,1
TQ15-065-012	<LC	200	
TQ15-065-013	199	100	1,1
TQ15-065-016	145	50	-0,1
TQ15-065-017	75	50	-1,7
TQ15-065-018	169	50	0,4
TQ15-065-019	280	40	2,9
TQ15-065-020	172	50	0,5
TQ15-065-021	1100	20	21,2
TQ15-065-022	140,8	30	-0,2
TQ15-065-023	262	20	2,5
TQ15-065-024	284	10	3,0
TQ15-065-026	302	50	3,4
TQ15-065-027	178,28	10	0,6
TQ15-065-028	136	50	-0,3
TQ15-065-029	405	100	5,7

NA: Plaguicida no analizado (no estudiado) por el laboratorio participante
NO: Plaguicida no informado (por el laboratorio participante): falso negativo

Tabla 1: Valor asignado y desviación estándar objetivo

Analito	Número de datos, n*	Valor asignado (µg/Kg)	Incertidumbre (µg/Kg)	%DSR _A	Desviación estándar objetivo (µg/Kg)	Desviación estándar robusta (µg/Kg)
CS ₂	11	149,63	5,51	30	44,89	14,63

**datos con los que se ha calculado el valor asignado (la media robusta), por lo que no se han tenido en cuenta los resultados considerados como aberrantes.*

Tabla 2: z-Scores satisfactorios, cuestionables e insatisfactorios

Analito	Número de z-scores*	% Satisfactorios	% Cuestionables	% Insatisfactorios
CS ₂	18	66,7	11,1	22,2

**Se ha calculado z-score a todos los resultados informados por los participantes (incluyendo los considerados aberrantes), así como a los resultados informados como No Detectados, de acuerdo con lo expuesto en el protocolo del ejercicio*

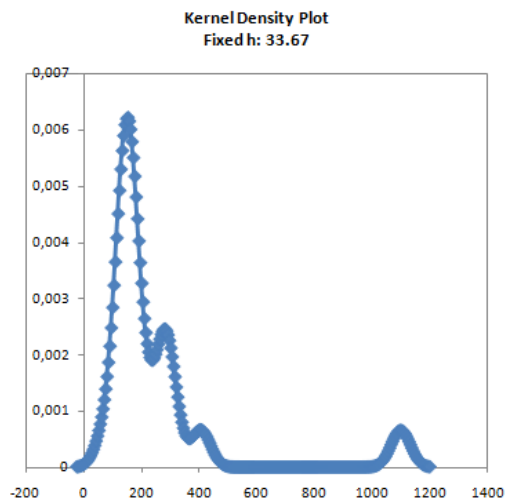
Tabla 3: Falsos positivos y falsos negativos

**En este ejercicio no se han producido falsos positivos ni falsos negativos*

Distribución de los resultados (densidad de Kernel):

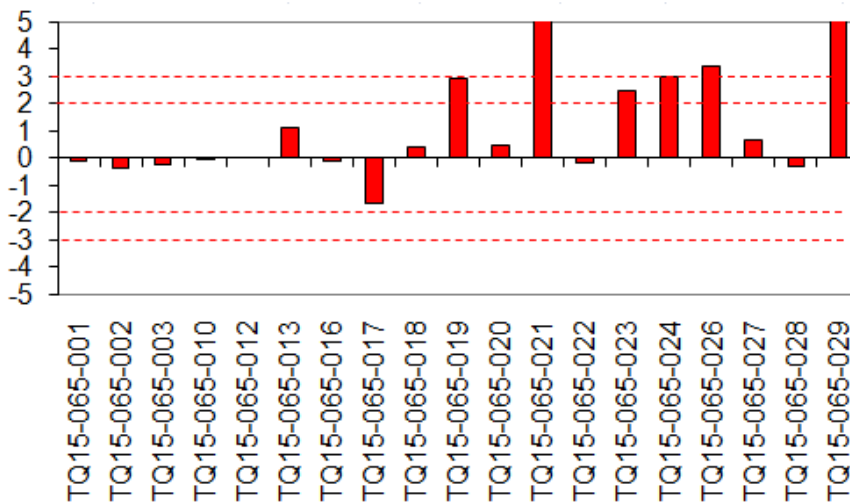
*Distribución de todos los resultados aportados por los laboratorios, incluidos los considerados estadísticamente aberrantes.

DISULFURO DE CARBONO:



6. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS Z-SCORES OBTENIDOS POR LOS LABORATORIOS

DISULFURO DE CARBONO:



7. ESTUDIO DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD DEL MATERIAL DE ESTUDIO

Los resultados de estas experiencias no tendrán ningún valor como medida de concentración absoluta en el material de ensayo sino como valor relativo entre ellos.

Homogeneidad:

	DISULFURO DE CARBONO	
	A1	A2
Muestra 1	150	120
Muestra 2	160	130
Muestra 3	140	150
Muestra 4	150	150
Muestra 5	140	170
Muestra 6	130	150
Muestra 7	180	170
Muestra 8	160	190
Muestra 9	100	160
Muestra 10	160	140
Crit. aceptación*	Cumple	

*Cumple las exigencias del Protocolo Harmonizado 2006 de la IUPAC (ver pg.6 del informe)

Estabilidad:

	DISULFURO DE CARBONO	
	1º análisis	2º análisis
t1	140	170
t2	150	150
t3	160	150
Crit. aceptación* (Diferencia ≤ 10%)	Cumple	

t1: Muestra analizada antes del envío de las muestras

t2: Muestra analizada durante el plazo de entrega de resultados

t3: Muestra analizada al finalizar el plazo de entrega de resultados

*Criterios de aceptación basados en la Guía SANCO/12571/2013 (ver pg.6 del informe)

8. MÉTODOS UTILIZADOS POR LOS PARTICIPANTES

DISULFURO DE CARBONO:

Código del laboratorio	Método acreditado	Peso (g)	Disolvente de extracción	Técnica de extracción	Tipo de calibración	Técnica de análisis
TQ15-065-001	Si	200	HCl	Extracción con disolventes	En disolvente	UV-Vis
TQ15-065-002	Si	300	Agua destilada	Extracción con disolventes	En disolvente/Estándar externo	UC-Vis
TQ15-065-003	Si	2	SnCl ₂ /HCl/Dietanolamina	Head Space	En disolvente	GC-MS
TQ15-065-010	No	200	HCl/H ₂ O/SnCl ₂	Extracción con disolventes. EN12396-1:1998	En disolvente/Estándar externo	UV-Vis
TQ15-065-012	-	-	-	-	-	-
TQ15-065-013	Si	100			En disolvente	UV-Vis
TQ15-065-016	Si			Hidrólisis ácida	En disolvente/Estándar interno	UV-Vis
TQ15-065-017	Si. SRPS EN 12396-2:2008	50	SnCl ₂ /HCl	Head Space	Matricial/Estándar externo	GC-ECD
TQ15-065-018	Si	250	Etanol	Extracción con disolventes	En disolvente/Estándar externo	UV-Vis
TQ15-065-019	Si	50	Isooctano	Extracción con disolventes	En disolvente	GC-MSD
TQ15-065-020	Si	2	Isooctano	Extracción con disolventes	Matricial/Estándar externo	GC-FDD
TQ15-065-021	No	50	Isooctano	Extracción con disolventes	Matricial/Estándar interno	GC-MSD
TQ15-065-022	Si	50	SnCl ₂ /HCl	Digestión ácida	Matricial/Estándar externo	GC-MSD
TQ15-065-023	Si. 64LFGB ASU L00.00-49/3	100	H ₂ O/SnCl ₂ /HCl	Extracción con disolventes	En disolvente/Estándar externo	UV-VIS
TQ15-065-024	No	5	Hidrólisis ácida/Isooctano		Matricial/Adiciones estándar	GC-FDD
TQ15-065-026	Si	50	Isooctano	Extracción con disolventes	Matricial/Estándar externo	GC-MSD
TQ15-065-027	No	2		Extracción con disolventes	Matricial/Adiciones estándar	GC-MSD HEAD SPACE
TQ15-065-028	Si	10	Cloruro de estaño/Isooctano	Extracción con disolventes	En disolvente	GC-MS/MS
TQ15-065-029	No. Validado	50	25mL	Extracción con disolventes. Isooctano	En disolvente/Estándar externo	GC-MSD

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Nuestros ejercicios están basados en las normas siguientes:

UNE-EN ISO/IEC 17043, en vigor, que regula los requisitos que exigidos a un organizador para la correcta preparación y desarrollo de los programas de intercomparación.

ISO 13528, en vigor, normativa que describe los cálculos estadísticos exigidos y recomendados.

THE INTERNATIONAL HARMONIZED PROTOCOL FOR THE PROFICIENCY TESTING OF ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORIES, en vigor, documento IUPAC que recoge la sistemática seguida en los ensayos de homogeneidad.

SANCO 12571/2013, Guidance document on analytical quality control.