



TestQual, S.L.
(Servicios 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 72
Ditiocarbamatos en calabacín

LABORATORIO PARTICIPANTE: AGQ MAROC
CÓDIGO ASIGNADO: TQ16-072-014
FECHA DE EMISIÓN DEL INFORME: 02/06/2016

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 72 calabacín** no es más que evaluar la competencia técnica de los laboratorios participantes para la medición de los parámetros cubiertos en el ejercicio.

En este programa de intercomparación se propuso la determinación de **ditiocarbamatos en calabacín**. 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), **catorce participantes** fueron aceptados, y se les envió el material de estudio en **marzo del 2016**. El valor asignado de concentración para cada compuesto 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 |
|------------|---|----------------------------|
| 16/03/2016 | Fecha límite para el envío de solicitudes | Laboratorios participantes |
| 16/03/2016 | Fecha de envío de las muestras objeto de ensayo | Organizador |
| 05/04/2016 | Fecha límite para el envío de los resultados | Laboratorios participantes |
| 02/06/2016 | Envío del Informe Final | Organizador |

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 **calabacín** ecológico 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 |
|----------------------|----------------|
| Thiram 80 GD (Adama) | Thiram |

El **calabacín** rociado se dejó secar al aire durante 3 horas, y a continuación se cortó y se sumergió en N2 líquido. Una vez completamente congelado, se trituró hasta obtener un polvo muy fino, el cual se vertió en un homogeneizador mecánico para asegurar su completa homogeneidad.

Posteriormente, y siempre con el material de estudio completamente congelado, se envasaron porciones de aproximadamente **500g** en duquesas de plástico con sello de presión y tapón roscado, previamente etiquetadas. 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 (Laboratorio Químico Microbiológico, S.A.) acreditado por la normativa UNE-EN ISO/IEC 17025:2005.

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 la presencia de **ditiocarbamatos** 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%**. Este valor fue fijado previamente por la organización e informado en el protocolo del ejercicio, basándose en la amplia experiencia de TestQual organizando ejercicios similares.

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: una vez preparadas las muestras objeto de ensayo, se han escogido 10 de ellas de forma aleatoria y enviado a analizar por duplicado y en condiciones de reproducibilidad, a nuestro 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 de la aptitud: $\hat{\sigma} = 0,30 \times X$, donde, X es la media de los 20 valores.

Test de estabilidad: una vez preparadas las muestras objeto de ensayo, se separan 3 de ellas al azar, que se enviarán a analizar por duplicado a nuestro laboratorio colaborador antes, durante, y después de la realización del ejercicio (una vez todos los laboratorios hallan enviado sus resultados). Según se reciben los resultados, se realizó un estudio estadístico basándose en las recomendaciones de la Guía SANTE/11945/2015 (30 Noviembre – 1 Diciembre 2015 rev.0) en cuanto a la estabilidad de los plaguicidas. 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 ($X=409,95^{*1}\mu\text{g/Kg}$) ($u_x=42,32\mu\text{g/Kg}$) | | | |
|--|---------------------------|----------------------------|---------|
| CÓDIGO DEL LABORATORIO | X ($\mu\text{g/Kg}$) | LC ($\mu\text{g/Kg}$) | z-score |
| TQ16-072-003 | 401 | 10 | -0,1 |
| TQ16-072-005 | 494 | 50 | 0,7 |
| TQ16-072-006 | 680* | 10 | 2,2 |
| TQ16-072-007 | 627 | 10 | 1,8 |
| TQ16-072-009 | 2416,21* | 20 | 16,3 |
| TQ16-072-010 | 235 | 10 | -1,4 |
| TQ16-072-011 | 392 | 50 | -0,1 |
| TQ16-072-012 | 419 | 100 | 0,1 |
| TQ16-072-013 | 457 | 50 | 0,4 |
| TQ16-072-014 | 325,5 | 50 | -0,7 |
| TQ16-072-016 | 540 | 10 | 1,1 |
| TQ16-072-017 | 324 | 50 | -0,7 |
| TQ16-072-019 | 451 | 50 | 0,3 |
| TQ16-072-020 | 295 | 100 | -0,9 |

LC: Límite de cuantificación

NA: Analito no analizado (no estudiado) por el laboratorio participante

NO: Analito no informado (por el laboratorio participante): falso negativo

**Resultado considerado aberrante, por lo que no ha sido tenido en cuenta en el cálculo del valor asignado*

***¹Este ejercicio de intercomparación ha contado con la participación de 14 laboratorios, superándose así el mínimo exigido para que la estadística aplicada sea válida. Sin embargo, no todos los laboratorios han informado valores aceptables para el cálculo del valor asignado; esta situación provoca que la incertidumbre del valor asignado no pueda ser considerada como despreciable. Aún así, TestQual ha decidido evaluar estadísticamente a los laboratorios participantes y otorgar una calificación con carácter meramente informativo.**

TABLA 1: VALOR ASIGNADO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR OBJETIVO

| ANALITO | NÚMERO DE DATOS* | VALOR ASIGNADO (µg/Kg) | INCERTIDUMBRE (µg/Kg) | %DSR _A | DESVIACIÓN ESTÁNDAR OBJETIVO (µg/Kg) | DESVIACIÓN ESTÁNDAR ROBUSTA (µg/Kg) |
|----------------------|------------------|------------------------|-----------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| DISULFURO DE CARBONO | 12 | 409,95 | 42,32 | 30% | 122,99 | 117,28 |

**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 aberrantes*

TABLA 2: Z-SCORES SATISFACTORIOS, CUESTIONABLES E INSATISFACTORIOS

| ANALITO | NÚMERO DE Z-SCORES* | % SATISFACTORIOS | % CUESTIONABLES | % INSATISFACTORIOS |
|----------------------|---------------------|------------------|-----------------|--------------------|
| DISULFURO DE CARBONO | 14 | 86 | 7 | 7 |

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

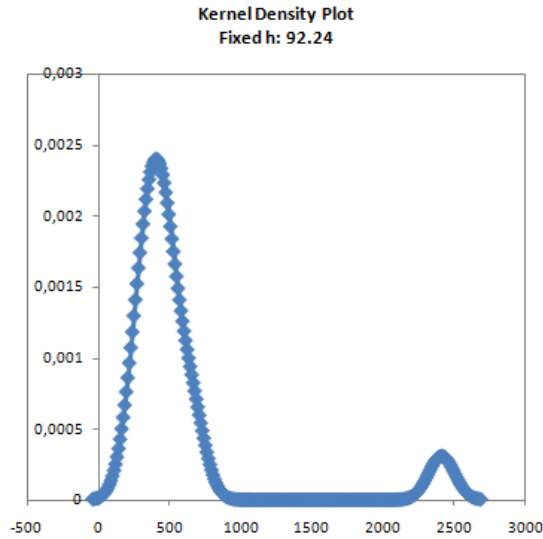
TABLA 3: FALSOS POSITIVOS Y FALSOS NEGATIVOS

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

DISTRIBUCIÓN DE RESULTADOS (DENSIDAD DE KERNEL):

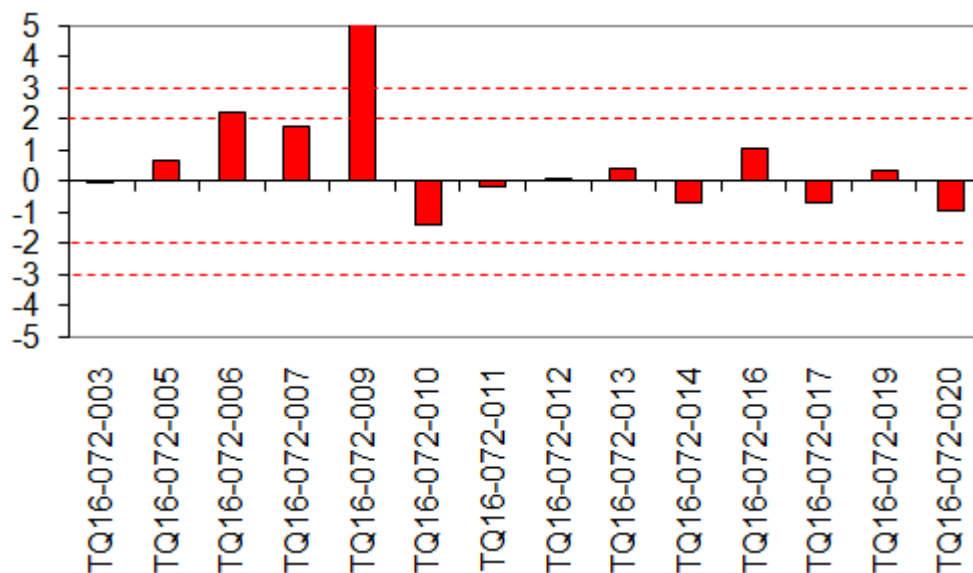
Distribución de todos los resultados aportados por los laboratorios, incluidos los considerados estadísticamente aberrantes.

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 ($\mu\text{g}/\text{Kg}$):

| | DISULFURO DE CARBONO | |
|--------------------------------|----------------------|----------------|
| | A ₁ | A ₂ |
| MUESTRA 1 | 390 | 496 |
| MUESTRA 2 | 403 | 432 |
| MUESTRA 3 | 567 | 467 |
| MUESTRA 4 | 605 | 569 |
| MUESTRA 5 | 627 | 710 |
| MUESTRA 6 | 482 | 639 |
| MUESTRA 7 | 515 | 702 |
| MUESTRA 8 | 612 | 761 |
| MUESTRA 9 | 559 | 666 |
| MUESTRA 10 | 591 | 525 |
| Criterio de aceptación* | <i>Cumple</i> | |

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

ESTABILIDAD ($\mu\text{g}/\text{Kg}$):

| | DISULFURO DE CARBONO | |
|--|----------------------|----------------|
| | A ₁ | A ₂ |
| t ₁ | 627 | 710 |
| t ₂ | 619 | 608 |
| t ₃ | 645 | 632 |
| Criterio de aceptación* (Diferencia $\leq 10\%$) | <i>Cumple</i> | |

t₁: Muestra analizada antes del envío de las muestras (estudio de homogeneidad)

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 |
|------------------------|--------------------|----------|--------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|---------------------|
| TQ16-072-003 | Si | 50 | Isocooctano/Cloruro de estaño | Extracción con disolventes | En disolvente | GC-MSD |
| TQ16-072-005 | Si | 527 | | | En disolvente / Adiciones estándar | UV-VIS |
| TQ16-072-006 | Si | 50 | SnCl ₂ /HCl | Extracción con disolventes | Estándar externo | GC-ECD |
| TQ16-072-007 | Si | 2 | SnCl ₂ /HCl/Dietanolamina | Head Space | En disolvente | GC-MS |
| TQ16-072-009 | Si | 4 | Isooctano | Extracción con disolventes | Matricial / Estándar externo | GC-FDD |
| TQ16-072-010 | No | 20 | Isooctano | Extracción con disolventes | En disolvente / Estándar externo | GC-MSD |
| TQ16-072-011 | Si | 2 | Isooctano | Extracción con disolventes | Matricial / Estándar externo | GC-PFPD |
| TQ16-072-012 | Si | 100 | | | En disolvente | UV-VIS |
| TQ16-072-013 | Si | 50 | Isooctano | Extracción con disolventes | En disolvente / Estándar externo | GC-MSMS |
| TQ16-072-014 | Si | 250 | Etanol | Extracción con disolventes | En disolvente / Estándar externo | UV-VIS |
| TQ16-072-016 | No | 2 | Mezcla de ácidos | Extracción con disolventes | En disolvente / Estándar externo | GC-MSD/HS |
| TQ16-072-017 | Si | 150 | SnCl ₂ en medio ácido | Extracción en fase sólida | En disolvente | UV-VIS |
| TQ16-072-019 | No | 2 | Isooctano | | En disolvente | GC-HS |
| TQ16-072-020 | No | 200 | HCl | Extracción con disolventes | En disolvente / Estándar externo | UV-VIS |

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.*

FIN DEL INFORME