



TestQual, S.L.
(Servicios de Intercomparación)

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



PROTOCOLO TestQual 112
Residuos de plaguicidas y PCBs
en Aceite de oliva

1. INTRODUCCIÓN

Este documento describe el protocolo correspondiente al ensayo de aptitud **TestQual 112**, correspondiente al análisis de **residuos de plaguicidas y PCBs en Aceite de oliva**.

En el presente documento se detalla el proceso de inscripción, el envío y recepción de las muestras, la entrega de resultados y el informe final.

TestQual, S.L. se compromete a mantener la confidencialidad en el manejo de la información de cada laboratorio participante desde el inicio del ejercicio.

2. OBJETIVO

El objetivo del ensayo de aptitud **TestQual 112** es evaluar la competencia técnica de los laboratorios participantes y a partir del informe que se genera proveer información sobre la calidad y ayudar a controlar y detectar errores en los resultados o métodos de análisis en la medición de los parámetros cubiertos en el ejercicio.

3. CALENDARIO

La siguiente tabla muestra el programa para el ejercicio de intercomparación:

FECHA	ACTIVIDAD	DIRIGIDO POR
29/03/19	<i>Fecha límite para el envío de solicitudes</i>	<i>Participantes</i>
02/04/19	<i>Fecha de envío de las muestras objeto de ensayo</i>	<i>TestQual</i>
03/05/19	<i>Fecha límite para el envío de los resultados</i>	<i>Participantes</i>
<i>Semana 20 a 21 (Mayo)</i>	<i>Envío del Informe Final</i>	<i>TestQual</i>

Las fechas de este calendario pueden verse alteradas ligeramente en función del desarrollo del ejercicio. En cualquier caso, cualquier modificación será anunciada con antelación en nuestra página Web www.testqual.com.

El **coordinador** de este programa de intercomparación será José Pedro Navarro y María Ángeles Garrido. Cualquier duda relacionada con el desarrollo del mismo podrá ser consultada a través del correo electrónico jpnavarro@testqual.com o magarrido@testqual.com

4. REGISTRO Y SOLICITUD DE PARTICIPACIÓN (FORMULARIO DE INSCRIPCIÓN)

CLIENTE NUEVO

Si su laboratorio no ha participado antes en un ejercicio de intercomparación de TestQual deberán registrarse en nuestra página web en el apartado de Nuevo Usuario.

Una vez hayan completado y enviado el formulario de registro deberán esperar la activación de su cuenta por parte del administrador de la página web.

En aquellos casos en los que sea necesaria alguna información adicional se pondrá en contacto con usted alguien del equipo de TestQual a través del correo electrónico o teléfono que usted facilitara durante su inscripción.

En caso de urgencia o tener una consulta podrán contactar con el equipo TestQual mediante el apartado de Contacto de nuestra página web, donde también encontrarán un teléfono de atención y correos electrónicos del equipo de TestQual. Para laboratorios que requieran más de un contacto por cuenta o que trabajen con varios laboratorios a la vez deberán comunicarlo a través del apartado de contacto anteriormente mencionado para ser instruidos respecto a cómo proceder.

PROCESO DE INSCRIPCIÓN

Para inscribirse en este ejercicio se deberá realizar a través de la página web de TestQual.

En el apartado de Ejercicios se deberá seleccionar el ejercicio al que se desee inscribir, se accederá a la página del ejercicio donde podrá encontrar información general del mismo, el protocolo aquí presente y haciendo clic en el enlace del apartado Solicitud de Participación se iniciará el FORMULARIO DE INSCRIPCIÓN, las inscripciones se deberán enviar ANTES de la fecha indicada en el calendario.

Durante la inscripción se deberá indicar los LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN de los plaguicidas que se vayan a estudiar. Aquellos parámetros que se dejen como NO ANALIZADOS (NA) no aparecerán en el formulario de envío de resultados y no se podrá reportar sus resultados mediante el mismo.

Una vez enviada su solicitud, en la mayor brevedad posible, ésta será revisada por el administrador de la página web y tras ser aceptada recibirá por correo electrónico el código con el que participará a lo largo del ejercicio. Dicho código sólo será conocido únicamente por el organizador, y será considerado confidencial durante todo momento.

Cada laboratorio podrá participar sólo una vez por ejercicio, no aceptándose la posibilidad de que un único laboratorio participante, lo haga en más de una participación.

Los laboratorios solicitantes serán aceptados como participantes en función de los límites de cuantificación de los analitos que analice y a su situación geográfica, para que la logística permita el envío de la muestra sin deterioro.

En base a la experiencia de TestQual organizando ensayos de aptitud, se puede prever que el número final de participantes será en torno a 20, siendo 11 participantes el número mínimo para que tenga lugar el ensayo.

5. MATERIAL OBJETO DE ENSAYO

El ensayo de aptitud **TestQual 112** consiste en el análisis de **residuos de plaguicidas y PCBs en Aceite de oliva** tratada con **estándares de estos compuestos**. El material es adquirido en un comercio de Murcia y analizado por un laboratorio subcontratado (Laboratorio Químico Microbiológico, S.A.) acreditado por la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 en vigor.

El material de ensayo tratado se homogeneiza y se envasa al vacío y en ausencia de luz.

Una vez preparadas las muestras, antes de realizar la distribución a los participantes inscritos en el ejercicio, se comprueba homogeneidad de las mismas mediante el análisis por duplicado (en condiciones de repetitividad) de 10 muestras escogidas al azar.

La estabilidad de las muestras a lo largo de todo el ejercicio se comprueba mediante el análisis, también por duplicado, de dos muestras más: una durante el transcurrir del ejercicio, y otra una vez todos los laboratorios han entregado sus resultados.

6. ENVIO DEL MATERIAL DE ENSAYO

El envío de los objetos de ensayo del ejercicio se llevará a cabo en la fecha señalada en el calendario a la dirección facilitada por cada laboratorio en su solicitud. Las fechas concretas de envío a cada laboratorio podrán distanciarse en dos o tres días por motivos de necesidades de transporte y recepción. Cualquier modificación del calendario previsto será anunciada con antelación en la página Web de TestQual.

Se enviarán aproximadamente **100 g** de objeto de ensayo mediante un servicio subcontratado de mensajería urgente (MRW, S.A.; DHL, S.A. o TNT, S.A. según el destino). El material será enviado en un frasco sellado, dentro de un sobre acolchado a temperatura ambiente y en ausencia de luz.

Podrá recibirse una segunda unidad de muestra si se justifica que la recepción de la muestra no ha sido correcta (si se ha roto el envase, etc.). Para ello, deberá indicar tal circunstancia al organizador en un plazo no superior a dos días hábiles desde la recepción de la muestra.

7. RANGO DE CONCENTRACIONES, SIGMA OBJETIVO Y POSIBLES ANALITOS PRESENTES EN LA MUESTRA

Para este ejercicio, cualquiera de los analitos objetos de estudio presente en el material estará en una concentración superior a **10 µg/Kg**.

El sigma objetivo ($\hat{\sigma}$) aplicable a este ensayo será del **25 % del valor asignado**. Este valor fue elegido en base a la experiencia en ejercicios similares organizados por TestQual.

Los posibles **plaguicidas y PCBs** presentes en la matriz del ensayo se presentan en la siguiente lista:

Abamectina	Epoxiconazol	Profenofos
Acetamiprid	Famoxadona	Propargita
Acrinatrina	Fenazaquina	Quintoceno
Aldrin	Fenbuconazol	Tebuconazol
Atrazina	Fenpropimorfo	Tebufenocida
Azinfos-etilo	Fention	Tecnaceno
Azoxistrobina	Fenvalerato	Terbutrina
Bifentrina	Fluquinconazol	Tiacloprid
Boscalida	Flusilazol	Triazofos
Bromopropilato	HCH-Beta	Terbutilacina
Carbendazina	HCH-Delta	PCB Nº018 (2,2',5-Trichlorobiphenyl))
Cimoxanilo	HCH-Gamma (lindano)	
Ciproconazol	Hexaclorobenceno	PCB Nº028 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl)
Ciprodinilo	Hexitiazox	
Clorfenvinfos	Imazalil	
Clorpirifos	Imidacloprid	PCB Nº052 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl)
Clorpirifos-metilo	Indoxacarbo	
Clorprofam	Linuron	PCB Nº101 (2,2',4,5,5'- Pentachlorobiphenyl)
Deltametrina	Metazacloro	
Desmetrina	Metidation	PCB Nº138 (2,2',3,4,4',5,5'- Hexachlorobiphenyl)
Diazinon	Miclobutanil	PCB Nº153 (2,2',4,5,5'- Pentachlorobiphenyl)
Dieldrin	Nitrofenol	
Dimetomorf	Oxidemeton-metilo	
EMA B1a	Oxifluorfen	
EMA B1b	Paration	
Endosulfan-alfa	Paration-metilo	PCB Nº180 (2,2',3,4,4',5,5'- Heptachlorobiphenyl)
Endosulfan-beta	Pendimetalina	
Endosulfan-sulfato	Pirazofos	
Endrin	Pirimifos-metil	

8. ENVÍO DE LOS RESULTADOS

Cada laboratorio participante deberá analizar la muestra recibida siguiendo sus procedimientos habituales, y enviar sus resultados a través del formulario de **RESULTADOS** que encontrará en su área privada de la página web www.testqual.com con un único valor para cada parámetro detectado y cuantificado.

Los resultados deberán ser expresados en $\mu\text{g/Kg}$, siendo elección del participante el número de cifras significativas aportadas para cada resultado.

Al introducir enviar el resultado del análisis, se deberá indicar el procedimiento analítico utilizado para su análisis.

El organizador deberá recibir los resultados y métodos en la fecha señalada en el calendario.

9. ESTADÍSTICA

La sistemática seguida por TestQual para evaluar estadísticamente los resultados informados por los laboratorios participantes será la siguiente:

En primer lugar, se han de descartar aquellos valores considerados **aberrantes** utilizando las indicaciones del Protocolo Harmonizado de la IUPAC, según el cual se consideran aberrantes los resultados que se diferencian en más de un $\pm 50\%$ de la **mediana** de todos los resultados informados por los participantes.

Una vez recibidos todos los resultados, TestQual evalúa la unimodalidad de los resultados mediante el test de Kernel, explicándose en el informe final el procedimiento a seguir en el caso de que se aprecie más de una distribución.

El cálculo del **valor asignado (X)** se determina mediante 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 ISO 13528 en vigor.

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

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

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

Para que la incertidumbre del valor asignado pueda ser despreciada debe de cumplirse la condición:

$$u_x \leq 0,3 \hat{\sigma}$$

En el caso de que no se cumpliera esta relación, se informará a los participantes del ensayo por medio del informe final que no se puede despreciar la incertidumbre del valor asignado.

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

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

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

En este caso, la desviación estándar relativa asignada es del **25%**. Este valor ha sido fijado por TestQual en base a su experiencia en ejercicios similares.

La **evaluación del desempeño** de los laboratorios participantes se realiza 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-score**, definido de la siguiente manera:

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

Donde x_i 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 \leq 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 plaguicidas y 0,2 µg/Kg PCBs**), 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 y 0,2 µg/Kg PCBs**), 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 el Informe Final.

Test de homogeneidad: una vez preparadas las muestras objeto de ensayo, se escogerán 10 de ellas de forma aleatoria y se enviarán a analizar por duplicado y en condiciones de repetibilidad, a nuestro laboratorio colaborador. Una vez recibidos los resultados, se realizará un 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:

$$S_{sam}^2 = \frac{\left(\frac{V_s}{2} - S_{an}\right)}{2}$$

Siendo V_s la varianza de las S_i y por otra parte S_{an} es la desviación estándar analítica experimental estimada:

$$V_s = \sum \frac{(S_i - \bar{S})^2}{(m - 1)}$$

$$S_{an}^2 = \frac{\sum D_i}{2m}$$

S_i se obtiene de sumar ambos resultados de los duplicados para una misma muestra, mientras que D_i es el resultado de restarlos, m es el número de muestras empleadas para comprobar la homogeneidad (10 muestras) y \bar{S} es la media de todas las S_i :

$$\bar{S} = \left(\frac{1}{m}\right) \sum S_i$$

Por otro lado, el valor crítico para comprobar la homogeneidad c se calcula como:

$$c = F_1 \cdot \sigma_{\text{all}}^2 + F_2 \cdot S_{\text{an}}^2$$

siendo, F_1 y F_2 constantes de valor 1.88 y 1.01, respectivamente, para 10 muestras. S_{an} se obtiene igual que se ha obtenido previamente y σ_{all}^2 :

$$\sigma_{\text{all}}^2 = (0,3 \hat{\sigma})^2$$

donde $\hat{\sigma}$ es la desviación estándar para la evaluación de la aptitud:

$$\hat{\sigma} = 0,25 \cdot \bar{X}$$

donde, \bar{X} es la media de los 20 valores de la homogeneidad.

Si finalmente se cumple que $S_{\text{sam}2} < c$ entonces el lote de muestras preparadas se considerarán homogéneas entre ellas.

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 han enviado sus resultados). Según se reciben los resultados, se realiza 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:

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

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

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

10. INFORME DE EVALUACIÓN

Una vez recibidos y evaluados estadísticamente todos los resultados de los laboratorios participantes, TestQual, S.L. emitirá un informe final que resuma y evalúe la participación de cada laboratorio.

Este informe final será recibido por los laboratorios vía e-mail en formato pdf, aunque también podrá ser descargado por cada participante en su área privada de la página web www.testqual.com. Si lo desea, el laboratorio participante podrá solicitar su recepción en formato papel en la dirección indicada en su solicitud.

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 jpnavarro@testqual.com o magarrido@testqual.com, explicando las razones de la misma.

11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Nuestros ejercicios están basados en las normas siguientes:

UNE-EN ISO/IEC 17043:2010, que regula los requisitos que exigidos a un organizador para la correcta preparación y desarrollo de los programas de intercomparación.

ISO13528:2015, normativa que describe los métodos estadísticos para aplicar en ensayos de intercomparación.

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

GUÍA SANTE/11945/2015 (30 Noviembre – 1 Diciembre 2015 rev.0), documentos de control de calidad analítico y procedimientos de validación de análisis de residuos de pesticidas en alimentos.