



TESTQUAL
PROFICIENCY TESTING SCHEMES

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 158
Plaguicidas (QuPPE & QuEChERS) en
Vino blanco

RESUMEN DE CAMBIOS

Cambios marcados en *azul* o azul subrayado.

Rev01 →

- Se añade Fecha límite para enviar inscripciones.
- Texto añadido respecto los LC y la aceptación de las inscripciones.
- Se incluye más información sobre la subcontratación requerida.
- De emitirse un z'-score, éste estará amparado por la acreditación si cumple con nuestro anexo técnico y se incluirá la diferencia respecto z-score.
- Otros cambios menores.

Rev02 → calendario actualizado

Rev03 → calendario actualizado

Rev04 → calendario, número estimado de participantes y diseño estadístico (nueva opción para el cálculo del valor asignado)

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
2. OBJETIVO	3
3. CALENDARIO	3
4. REGISTRO Y SOLICITUD DE PARTICIPACIÓN (FORMULARIO DE INSCRIPCIÓN).....	4
5. MATERIAL OBJETO DE ENSAYO	5
6. ENVIO DEL MATERIAL DE ENSAYO	6
7. RANGO DE CONCENTRACIONES, SIGMA OBJETIVO Y POSIBLES ANALITOS PRESENTES EN LA MUESTRA.....	7
8. ENVÍO DE LOS RESULTADOS	10
9. ESTADÍSTICA.....	11
10. INFORME DE EVALUACIÓN	15
11. CONTACTO	15
12. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	16

0. GLOSARIO Y ABREVIACIONES

Texto	Abreviación
TestQual	TQ
No Analizado	NA
Límite de cuantificación	LC

1. INTRODUCCIÓN

Este documento describe el protocolo correspondiente al ensayo de aptitud **TestQual 158**, correspondiente al análisis de **Plaguicidas (QuPPE & QuEChERS)** en **Vino blanco**.

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 158** 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 y así como identificar posibles mejoras y ofrecer un seguimiento del desempeño del laboratorio a lo largo del tiempo para los parámetros propuestos para el ejercicio.

3. CALENDARIO

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

FECHA	ACTIVIDAD	DIRIGIDO POR
-	Fecha límite para reservar una muestra (Revisión* de la inscripción asegurada)	Participantes
<i>No aplica</i>	Fecha límite para enviar inscripciones (aceptación depende de disponibilidad)	Participantes
<i>Semana 25 (27 y 28 /Jun/22)</i>	Fecha del envío de las muestras objeto de ensayo	TestQual
<i>Semana 27 (12/Jul/22)</i>	Fecha límite para el envío de los resultados	Participantes
Semana 28 (15/Jul/22)	Envío del Informe Final / Fecha de subida al área de cliente	TestQual

Se solicita a los participantes los LC durante la inscripción, para ejercicios de intercomparación con múltiples analitos, si los participantes analizan parámetros presentes/planeados por encima de

cierto porcentaje (determinado por nuestro procedimiento interno), la participación se acepta y se genera un código de laboratorio que se envía al usuario de la cuenta de TestQual para confirmar la inscripción.

Las fechas de este calendario podrán verse alteradas ligeramente en función del desarrollo del ejercicio. En cualquier caso, cualquier modificación será notificada a los participantes anunciado los cambios en nuestra página Web www.TestQual.com.

El coordinador de este programa de intercomparación será José Pedro Navarro, cualquier duda relacionada con el desarrollo del mismo podrá ser consultada a través del correo electrónico jpnavarro@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 mediante correo electrónico o el teléfono que se facilitara durante el registro.

Si tienen cualquier consulta o si tienen una urgencia 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 que TestQual pone a su disposición para cualquier consulta que pueda tener.

Para laboratorios que requieran más de un contacto por cuenta o aquellos que se vean en una situación distinta a la contemplada en este protocolo deberán comunicarlo a través del apartado de contacto anteriormente mencionado para ser instruidos respecto a cómo proceder con las inscripciones.

PROCESO DE INSCRIPCIÓN

Para participar en este ejercicio de intercomparación y/o recibir comunicaciones sobre el desarrollo de este se deberán inscribir a través de la página web de TestQual o haber acordado con el coordinador la participación en el mismo, facilitándole toda la información requerida.

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 de "Participar" se iniciará la SOLICITUD DE PARTICIPACIÓN.

Durante la inscripción se deberá indicar los LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN de los analitos que se vayan a estudiar. Aquellos **parámetros/analitos** 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 la confirmación y código de laboratorio con el que participará a lo largo del ejercicio. Dicho código será conocido únicamente por el organizador, y será considerado confidencial durante todo momento incluido una vez finaliza el ejercicio.

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 parámetros que analice y si la logística permite 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 **8-15**.

5. MATERIAL OBJETO DE ENSAYO. CONTROL Y DISTRIBUCIÓN

El ensayo de aptitud **TestQual 158** consiste en el análisis de los parámetros/analitos propuestos en la sección 7 del presente protocolo en **Vino blanco**, estos parámetros o analitos han sido fortificados o estaban presentes en la matriz. El material es adquirido en un comercio especializado y analizado por un laboratorio subcontratado acreditado por la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 en vigor.

El material de ensayo se fortifica en un homogeneizador de temperatura controlada y se envasa en frascos ámbar, los cuales son almacenados en congelador hasta la posterior distribución a los participantes.

La distribución de las muestras se subcontrató a una empresa de mensajería/paquetería previamente homologada por TestQual.

El criterio principal para la selección de la empresa de mensajería es que su tiempo de tránsito estimado asegure la correcta recepción de la/s muestra/s en las instalaciones del participante. Además, TestQual establece otras características importantes en una empresa de mensajería, como la gestión que ofrecen del envío (seguimiento, alertas, avisos, pérdidas), aseguramiento de las condiciones de entrega (bajo índice de roturas, mantenimiento de la cadena de frío, documentación asociada necesaria), vigilando que sean cumplidoras de los requisitos que TestQual les solicita.

Una vez preparadas las muestras, y antes de realizar la distribución a los participantes inscritos en el ejercicio, se comprueba homogeneidad de estas 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.

Los ensayos de control realizados por TestQual, tanto para la verificación de la idoneidad de la matriz adquirida para la preparación de los ítems de ensayo, como los estudios de Homogeneidad, Estabilidad o cualquier otro estudio analítico que TestQual requiera, se realizarán en su laboratorio subcontratado homologado y evaluado continuamente, que siempre deberá ser un laboratorio que realice las determinaciones requeridas, bajo el amparo de su acreditación por la normativa ISO/IEC 17025 en vigor.

En el informe de evaluación se incluyen las conclusiones y en caso de ser necesarios los comentarios respecto la homogeneidad y/o la estabilidad. Además de las conclusiones, todos los participantes de este ejercicio tienen a su disposición los resultados y cálculos efectuados si los solicitan, incluyendo la evaluación del dopaje realizado.

6. ENVÍO DEL MATERIAL DE ENSAYO

El envío de los objetos de ensayo se llevará a cabo durante la semana señalada en el calendario y serán enviados a la dirección de envío introducida al registrarse en la web y que puede ser modificada en el área de cliente o informando de ello a nuestro equipo. Las fechas concretas de envío a cada laboratorio podrán distanciarse como máximo una semana por motivos de necesidades de transporte y recepción. Cualquier modificación del calendario previsto será anunciada con antelación en la página Web de TestQual.

Este ejercicio consistirá en una única ronda, en la que se enviarán aproximadamente **60-100 g** de objeto de ensayo. Las muestras se enviarán mediante un servicio subcontratado de mensajería urgente. El material será enviado de manera que se asegure la correcta recepción del material en las instalaciones del laboratorio participante; el tiempo de tránsito estimados serán de 1, 2 o 3 días hasta el país de destino en función de la localización de la dirección de envío. El material empleado para el envío será el adecuado para asegurar la correcta recepción de las muestras dentro de ese tiempo de tránsito esperado.

Para los envíos congelados se empleará hielo seco o bien acumuladores de frío de -21°C para asegurar el mantenimiento de la temperatura.

Para los envíos refrigerados se incorporarán al paquete acumuladores de frío de entre 1 y 8°C para conservar la cadena de frío en todo momento.

Para los envíos a temperatura ambiente se empleará un sobre opaco acolchado para la correcta llegada de las muestras.

En este ejercicio de intercomparación el envío se realizará en condiciones de refrigeración.

En caso de que la recepción de la muestra no haya sido correcta (si se ha roto la cadena de frío (si aplica), roto el envase, etc.) se podrá solicitar una muestra de sustitución. En caso de recepción de material defectuoso o descongelado, debería indicar tal circunstancia al organizador en un plazo no superior a dos días hábiles desde la recepción de la muestra y seguir las indicaciones que éste les pueda facilitar.

De igual forma si se justifica adecuadamente la necesidad de una segunda muestra para la participación en el ejercicio, se podrá recibir una segunda muestra al mismo tiempo y en el mismo paquete que la muestra del ejercicio. Existen recargos adicionales por solicitar una segunda muestra, contactar con el coordinador para más información. Solo se podrán tener en consideración las solicitudes de muestra adicional notificadas antes de la fecha límite de inscripción.

Los costes del envío de la muestra no están incluidos en el precio de participación mostrado en la web, el cual solo es visible si están registrados e ingresados. Para obtener una aproximación del coste del envío puede contactar con el equipo de TestQual para que le faciliten una cotización de las posibles empresas de mensajería homologadas por TestQual y los costes asociados.

Antes del envío de las muestras el organizador le hará llegar las instrucciones del ejercicio y la confirmación de la fecha de envío de las muestras. Las instrucciones podrán estar disponibles y descargables en su área de cliente.

Podrá solicitar una copia en papel y/o TestQual podrá decidir que se incluyan en el paquete las instrucciones de análisis de forma que le lleguen junto al paquete.

Las instrucciones contienen indicaciones respecto a cómo se envían las muestras y como deben almacenarse y, si procede, alguna indicación respecto a cómo preparar la muestra para su procedimiento de rutina.

Desde TestQual recomendamos lean detenidamente las instrucciones y sigan las indicaciones facilitadas, ya que aseguran que las muestras se han conservado correctamente y facilitan la correcta comparación y evaluación de resultados.

En caso de necesitar otra copia de dichas instrucciones adicionales puede solicitarla a través de cualquiera de los medios que TestQual pone a su disposición, podrá encontrar nuestros datos de contacto más abajo.

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

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

El rango de concentración de los analitos diana para este ejercicio de intercomparación podrá encontrarse entre **10 y 300 µg/Kg aproximadamente**. Este rango no es absoluto y la concentración final puede variar. Dependiendo de varios factores puede que alguno o ningún analito se

encuentren dentro de este rango. El rango aproximado de concentración se facilita para proveer a los participantes una idea de los rangos de concentración con los que normalmente trabajamos en este tipo de ejercicios (combinación analito/matriz).

En algunos casos la concentración máxima puede variar según el LMR aplicable en la matriz del ejercicio.

En caso de encontrarse parámetros suma estos pueden no encontrarse dentro de este rango.

La sigma objetivo ($\hat{\sigma}$) aplicable a este ensayo se detalla en el apartado 9 del presente protocolo.

Los **posibles analitos** presentes en la matriz del ensayo se presentan en la siguiente lista:

2-Fenilfenol	Cyanophos	Flusilazol	Paration
3,5-Dicloroanilina	Deltametrina	Flutolanil	Paration-metilo
3-Hidroxicarbofurano	Demeton-S-metil	Flutriafol	Pebulato
4,4-Diclorobenzofenona	Demeton-S-metilsulfona	Folpet	Penconazol
Abamectina	Desmetrina	Fonofos	Pendimetalina
Acefato	Dialifos	Formotion	Pentachloroanisole
Acetamiprid	Diazinon	Fosalon	Permetrin
Acetocloro	Dicapthon	Fosfamidon	Pertano (1,1-dicloro-2,2-bis (4-etilfenil)etano
Aclonifen	Diclobenilo	Fosmet	Picoxistrobina
Acrinatrina	Diclobutrazol	Furalaxilo	Piraclostrobina
Alacloro	Diclofention	Furatiocarb	Pirazofos
Aldicarb	Diclofluanida	HCH-Alfa	Piridaben
Aldicarb sulfona	Diclofop-metilo	HCH-Beta	Piridafention
Aldicarba sulfóxido	Dicloran	HCH-Delta	Pirifenox
Aldrin	Diclormid	HCH-Gamma (lindano)	Pirimetanil
Antraquinona	Dicrotofos	Heptacloro	Pirimicarb
Atrazina	Dieldrin	Heptacloro-epoxido	Pirimicarb-desmetil
Azaconazol	Dietofencarb	Heptenofos	Pirimifos-etilo
Azinfos-etilo	Difenilamina	Hexaclorobenceno	Pirimifos-metil
Azinfos-metilo	Difenoconazol	Hexaconazol	Piriproxifen
Azoxistrobina	Difenoxuron	Hexaflumuron	pp-DDE
Benalaxilo	Diflubenzuron	Hexazinona	pp-TDE(DDD)
Bendiocarb	Diflufenican	Hexitiazox	Procimidona
Benfluralina	Dimetenamida	Imazalil	Procloraz
Benfuresato	Dimetoato	Imazametabenz-metil	Profam
Bentazona	Dimetomorf	Imidacloprid	Profenofos
Bifentrina	Dimoxistrobina	Indoxacarbo	Profluralin
Bitertanol	Diniconazol	Iprobenfos	Promecarb
Boscalida	Dioxacarb	Iprodiona	Prometrina

Brodifacum	Dioxation	Iprovalicarbo	Propacloro
Bromacilo	Dipropetrin	Isazofos	Propamocarb
Bromociclono	Disulfoton	Isocarbofos	Propanil
Bromofos-etilo	Ditalimfos	Isofenfos	Propargita
Bromofos-metilo	Diuron	Isofenfos-metilo	Propetamfos
Bromopropilato	Dodina	Isoproturon	Propiconazol
Bromuconazol	Emamectina	Lambda-Cihalotrina	Propizamida
Bupirimato	Endosulfan-alfa	Lenacilo	Propoxur
Buprofecina	Endosulfan-beta	Leptophos	Prosulfocarb
Butamifos	Endosulfan-sulfato	Linuron	Protiofos
Butafenacil	Endrin	Lufenuron	Quinalfos
Butoxicarboxin	EPN	Malaixon	Quinoxifeno
Butoxido de Piperonilo	Epoconazol	Malation	Quintoceno
Butralina	Espirodiclofeno	Mecarbam	Rotenona
Buturon	Espiromesifeno	Mefenpyr-diethyl	Simacina
Cadusafos	Espiroxamina	Mepanipirima	Simetryn
Captan	Etaconazole	Mepronilo	Spinosad A+D
Carbaril	Etiofencarb	Metacrifos	Sulfotep
Carbendazina	Etiofencarb-sulfona	Metalaxilo	Sulprofos
Carbofenotion	Etiofencarb-sulfóxido	Metamidofos	Tebuconazol
Carbofurano	Etion	Metamitrona	Tebufenocida
Cloroneb	Etofenprox	Metazacloro	Tebufenpirad
Chlortion	Etofumesato	Metidation	Tebupirimfos
Cianazina	Etoprofos	Metobromuron	Tecnaceno
Ciazofamida	Etoxazol	Metolacloro	Teflubenzuron
Cicloxidim	Etrimfos	Metomilo	Teflutrina
Ciflutrin	Famoxadona	Metoprotrina	Terbacilo
Cimoxanilo	Famphur (Famophos)	Metoxicloro	Terbufos
Cipermetrina	Fenarimol	Metoxifenozida	Terbumeton
Ciproconazol	Fenazaquina	Metoxuron	Terbutilacina
Ciprodinilo	Fenbuconazol	Metribucina	Terbutrina
Cletodim	Fenclorfos	Mevinfos	Tetraconazol
Clofentezina	Fenhexamida	Miclobutanil	Tetradifon
Clomazona	Fenitrotion	Molinato	Tetrametrina
Cloquintocet-mexyl	Fenmedifam	Monocrotofos	Tetrasul
Clorantraliniprole	Fenoxicarb	Monolinuron	Tiabendazol
Clorbromuron	Fenpiroximato	Monuron	Tiacloprid
Clorfenapir	Fenpropatrin	Napropamida	Tiametoxam
Clorfenvinfos	Fenpropimorfo	Neburon	Tiobencarb
Clormefos	Fensulfotion	Nitenpiram	Tiodicarb
Clorofenson	Fention	Nitrofeno	Tiometon
Cloropropilato	Fentoato	Nitrotal-isopropil	Tolclofos-metil
Clorotoluron	Fenuron	Norflurazon	Triadimefon
Cloroxuron	Fenvalerato	Nuarimol	Triadimenol
Clorpirifos	Fipronil	Ofurace	Triazofos
Clorpirifos-metilo	Flonicamid	Ometoato	Tricloronato

Clorprofam	Fluacifop-P-butil	op-TDE (DDD)	Tridemorfo
Clorsulfuron	Flucloralin	Oxadiazon	Trifloxistrobina
Clortal-dimetil	Flucitrinato	Oxadixilo	Triflumuron
Clortiofos	Fludioxinil	Oxamil	Trifluralina
Clotianidina	Flufenoxuron	Oxamyl-oxima	Vinclozolina
Coumaphos	Flumetralin	Oxidemeton-metilo	Yodofenfos
Cresoxim-metilo	Fluometuron	Oxido de Fenbutaestan	Zoxamida
Crimidina	Fluotrimazole	Oxifluorfen	
Cyanofenfos	Fluquinconazol	Paclobutrazol	

Además de un número confidencial de plaguicidas de la lista anterior el ejercicio incluirá para el análisis de: Fosetil-Al y Glifosato.

Cada laboratorio participante deberá informar el resultado del fosetil como indica la legislación europea número 2016/75 (...) que modifica el anexo III del Reglamento (CE) n° 396/2005 (...) residuos de fosetil (...):

- “Fosetil_AI (Suma)” será evaluado como “Fosetil-Al (suma de fosetil, ácido fosfónico y sus sales, expresada como fosetil)”.
- “Ácido fosfónico” como “Ácido fosfónico y sus sales”.
- “Fosetil” como “Fosetil” (109.04 g/mol)

El Glifosato se reportará de acuerdo al actual reglamento aplicable de la UE No 293/2013 DE LA COMISIÓN de 20 de marzo de 2013 que modifica los anexos II y III del Reglamento (CE) no 396/2005 y de acuerdo con la definición de residuo recomendado por la EFSA para material vegetal no modificado genéticamente se reportará en la web:

- “Glifosato” como “Glifosato”.

8. ENVÍO DE LOS RESULTADOS

Cada laboratorio participante deberá analizar la muestra recibida siguiendo sus procedimientos habituales, y completar el formulario **RESULTADOS** que encontrará en su área privada de la página web www.TestQual.com con un único valor para cada analito.

Durante la inscripción aquellos analitos que se marcaron como **NO ANALIZADOS (NA)** no aparecerán en el formulario de envío de resultados y no se podrá reportar sus resultados mediante el mismo. En tal caso consultar con el coordinador del ejercicio cómo proceder.

Para acceder al formulario de entrega de resultados deberá acceder a los detalles del ejercicio, en su área de cliente, y ahí seleccionar la matriz para la que desea introducir resultados.

Los resultados deberán ser expresados en **µg/Kg**, siendo elección del participante el número de cifras significativas aportadas para cada resultado.

Al introducir vía Web el resultado del análisis, se deberá introducir una serie de información sobre el procedimiento analítico utilizado para la determinación analítica. En caso de no poderse entregar los resultados por la web (únicamente con motivos justificados), se deberá contactar con el coordinador del ejercicio y facilitar los resultados y datos del método de acuerdo a las indicaciones que le facilite el coordinador.

Si experimentaran cualquier otro problema pueden abrir una incidencia a través de su área de cliente, contactar con nuestro equipo a través de los canales indicados en el apartado 11 del presente protocolo.

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

9. **DISEÑO ESTADÍSTICO**

Cualquier participante de este ejercicio puede solicitar más información o soporte sobre el diseño estadístico que TestQual emplea.

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.

Si hay suficientes resultados válidos o la incertidumbre 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.

Si el número de participantes o el número de resultados válido no alcanza cierto número y la incertidumbre del valor asignado obtenido por consenso no se puede despreciar, tanto el valor asignado como la incertidumbre del valor asignado se obtendrá a partir de la fortificación/caracterización hecha (diseño basado en ISO 13528 en vigor).

Esto se hace para poder ofrecer una evaluación independiente a los resultados de los participantes que podrían causar un sesgo y no dar las señales de actuación de ser necesarias.

El valor asignado obtenido por consenso siempre se compara con el obtenido por el dopaje realizado, TestQual podrá emplear cualquier de los dos, justificando tal decisión en el informe final.

La **incertidumbre estándar (u_x)**, cuando se calcula mediante estadística robusta se emplea la siguiente fórmula:

$$u_x = s^*/\sqrt{p}$$

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

Cuando el valor asignado por consenso no se emplee, tanto el valor asignado como la incertidumbre se calcularán empleando un modelo adecuado según indica la ISO 13528 en vigor.

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

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

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 y estos ejercicios y 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 > 3$	Insatisfactorio

En el caso de que no se cumpliera la inecuación $u_x \leq 0,3 \hat{\sigma}$, se informará a los participantes del ensayo por medio del informe final que no se puede despreciar la incertidumbre del valor signado. Para los parámetros/analitos en los que se dé esta situación y siempre que sea posible se facilitará la evaluación mediante z'-score y si se cumplen las condiciones de nuestro anexo técnico, la evaluación estará amparada por la acreditación. La evaluación no será informativa siempre y cuando se cumpla que la diferencia entre la evaluación que se obtendría si la incertidumbre del valor asignado fuera despreciable y la ofrecida no se diferencien por encima de cierto grado, tal como se contempla en nuestro procedimiento interno.

El cálculo del z'-score es como sigue:

$$(*) \quad z'\text{-score} = (x_i - X) / \sqrt{\hat{\sigma}^2 + U_x^2}$$

Donde x_i es el valor reportado por cada laboratorio, X es el valor asignado del parámetro en cuestión, $\hat{\sigma}$ es la desviación estándar objetivo del ejercicio para cada uno de los analitos y U_x es la incertidumbre del valor asignado.

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

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

El z'-score supone una subestimación respecto el z-score, por ese motivo, para aquellos analitos en los que no se pueda despreciar la incertidumbre y se ofrezca un z'-score se incluirá la diferencia porcentual respecto el z-score, para que los participantes puedan disponer de toda la información necesaria para evaluar su desempeño.

Alternativamente y siempre que esté justificado o no fuera posible la evaluación mediante z-score o z'-score la evaluación podría ser emitida con carácter informativo. Si dicha circunstancia tuviera lugar en el informe se incluiría los motivos por los cuales la evaluación se ofrece con carácter informativo.

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**), y que a su vez están a una concentración superior al LC del participante, 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 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, al 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 $S_{sam}^2 < c$, dónde 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:

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

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:

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

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 :

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

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

$$\hat{\sigma} = \hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_{tar}/100) \cdot \bar{X}$$

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

Si finalmente se cumple que $S_{sam}^2 < c$ 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/12682/2019 del 1 de enero de 2020, 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 o un email-aviso de que este está disponible para su descarga en el 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 explicando las razones de la misma.

11. CONTACTO

TestQual pone a su disposición cualquier de los siguientes medios para contactar con nuestro equipo:

Web:	https://www.testqual.com/contacto/
Área de cliente:	Abrir una incidencia para este ejercicio
Email:	jpnavarro@testqual.com
Teléfono oficina	868 94 94 86
Teléfono móvil:	676 367 555

12. 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/12682/2019 (1 enero 2020), documentos de control de calidad analítico y procedimientos de validación de análisis de residuos de pesticidas en alimentos.

Reglamento (UE) 2016/75 de la Comisión, de 21 de enero de 2016, que modifica el anexo III del Reglamento (CE) n° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de FOSETIL en determinados productos.

OJ L 16, 23.1.2016, p. 8–20

REGLAMENTO (UE) No 293/2013 DE LA COMISIÓN de 20 de marzo de 2013 que modifica los anexos II y III del Reglamento (CE) no 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de benzoato de emamectina, espinosad, espirotetramato, etofenprox, etoxazol, flutriafol, fosmet, GLIFOSATO y piraclostrobina, en determinados productos

DO L 96 de 5.4.2013, p. 1/30

FIN DEL DOCUMENTO

