



**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 124**  
***Residuos de plaguicidas en Fresa***

## 1. INTRODUCCIÓN

Este documento describe el protocolo correspondiente al ensayo de aptitud **TestQual 124**, correspondiente al análisis de **residuos de plaguicidas en Fresa**.

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 124** 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
17/02/20 (Semana 8)	Fecha límite para el envío de solicitudes	Participantes
18/02/20 (semana 8)	Fecha de envío de las muestras objeto de ensayo	TestQual
13/03/20 (Semana 11)	Fecha límite para el envío de los resultados	Participantes
27/03/20 (Semana 13)	Envío del Informe Final	TestQual

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](http://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](mailto: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 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.

Una vez aceptada su solicitud, el laboratorio participante recibirá por correo electrónico un código con el que participará a lo largo del ejercicio. Dicho código sólo será conocido por el organizador, y será considerado confidencial durante todo el ejercicio.

En base a la experiencia de TestQual organizando ensayos de aptitud, se puede prever que el número final de participantes será en torno a **15 a 25**, siendo 11 participantes el número mínimo para que tenga lugar el ensayo.

## 5. MATERIAL OBJETO DE ENSAYO

El ensayo de aptitud **TestQual 124** consiste en el análisis de **residuos de plaguicidas en Fresa** tratado con **estándares de plaguicidas**. El material es adquirido en un comercio ecológico de Murcia y analizado por un laboratorio subcontratado acreditado por la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 en vigor.

El material de ensayo tratado se congela con Nitrógeno líquido para facilitar su trituración y homogeneización. Una vez preparadas las muestras éstas se almacenan en un mismo congelador de temperatura controlada a temperaturas inferiores a -20°C hasta el día del envío de 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, manteniendo en todo momento la cadena de frío.

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 durante su registro inicial en la página web. Se deberá informar al coordinador aquellos casos en los que la dirección a la que deba enviarse la muestra sea distinta a la dirección que se facilitó durante el registro en la página web. Las fechas concretas de envío a cada laboratorio podrán distanciarse de dos a tres días y como máximo una semana por motivos de necesidades de transporte y recepción. Cualquier modificación distinta a las indicadas se notificará mediante correo electrónico a los participantes y será anunciada en la página Web de TestQual.

Se enviarán aproximadamente **200 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 embalajes aislantes de manera que aseguren el mantenimiento de la cadena de frío desde que se realiza el envío hasta que las recibe el laboratorio participante; este tiempo de tránsito será de 1, 2 o 3 días en función de la localización del laboratorio de destino, por lo que se usarán las cajas necesarias en función de este tiempo de tránsito. Estos embalajes contendrán o bien acumuladores de frío o bien nieve carbónica para asegurar el mantenimiento de la temperatura.

Los costes del envío de la muestra no están incluidos en el precio de participación mostrado en la página web. Para obtener una aproximación de este coste puede contactar con el equipo de TestQual.

Podrá recibirse una segunda unidad de muestra si se justifica que la recepción de la muestra no ha sido correcta (si se ha roto la cadena de frío, 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.

Junto al paquete y el albarán del envío TestQual adjunta un documento con instrucciones adicionales respecto al almacenamiento y si procede alguna indicación respecto a cómo proceder con el análisis, es muy recomendable que se lean detenidamente y se sigan las indicaciones facilitadas, ya que aseguran que las muestras se han conservado correctamente y puede que facilite la correcta comparación 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 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** presentes en la matriz del ensayo se presentan en la siguiente lista:

2-Fenilfenol	Butamifos	Clorsulfuron	Dipropetrin
3,5-Dicloroanilina	Butafenacil	Clortal-dimetil	Disulfoton
3-Hidroxycarbofurano	Butoxicarboxin	Clortiofos	Ditalimfos
4,4-Diclorobenzofenona	Butoxido de Piperonilo	Clotianidina	Diuron
Abamectina	Butralina	Coumaphos	Dodina
Acefato	Buturon	Cresoxim-metilo	Emamectina
Acetamiprid	Cadusafos	Crimidina	Endosulfan-alfa
Acetocloro	Captan	Cyanofenphos	Endosulfan-beta
Aclonifen	Carbaril	Cyanophos	Endosulfan-sulfato
Acrinatrina	Carbendazina	Deltametrina	Endrin
Alacloro	Carbofenotion	Demeton-S-metil	EPN
Aldicarb	Carbofurano	Demeton-S-metilsulfona	Epoconazol
Aldicarb sulfona	Cloroneb	Desmetrina	Espirodiclofeno
Aldicarba sulfóxido	Chlortion	Dialifos	Espiromesifeno
Aldrin	Cianazina	Diazinon	Espiroxamina
Antraquinona	Ciazofamida	Dicaphon	Etaconazole
Atrazina	Cicloxidim	Diclobenilo	Etiofencarb
Azaconazol	Ciflutrin	Diclobutrazol	Etiofencarb-sulfona
Azinfos-etilo	Cimoxanilo	Diclofention	Etiofencarb-sulfóxido
Azinfos-metilo	Cipermetrina	Diclofluanida	Etion
Azoxistrobina	Ciproconazol	Diclofop-metilo	Etofenprox
Benalaxilo	Ciprodinilo	Dicloran	Etofumesato
Bendiocarb	Cletodim	Diclormid	Etoprofos
Benfluralina	Clofentezina	Dicrotofos	Etoxazol
Benfuresato	Clomazona	Dieldrin	Etrimfos
Bentazona	Cloquintocet-mexyl	Dietofencarb	Famoxadona
Bifentrina	Clorantraliniprole	Difenilamina	Famphur (Famophos)
Bitertanol	Clorbromuron	Difenoconazol	Fenarimol
Boscalida	Clorfenapir	Difenoخورon	Fenazaquina
Brodifacum	Clorfenvinfos	Diflubenzuron	Fenbuconazol
Bromacilo	Clormefos	Diflufenican	Fenclorfos
Bromocicloeno	Clorofenson	Dimetenamida	Fenhexamida
Bromofos-etilo	Cloropropilato	Dimetoato	Fenitrothion
Bromofos-metilo	Clorotoluron	Dimetomorf	Fenmedifam
Bromopropilato	Cloroxuron	Dimoxistrobina	Fenoxicarb
Bromuconazol	Clorpirifos	Diniconazol	Fenpiroximato
Bupirimato	Clorpirifos-metilo	Dioxacarb	Fenpropatrin
Buprofecina	Clorprofam	Dioxation	Fenpropimorfo

**Protocolo del ejercicio TestQual 124 fresa rev04  
TestQual, S.L. (Servicios de intercomparación)**

Fensulfotión	Iprovalicarbo	Oxadiazón	Prosulfocarb
Fention	Isazofos	Oxadixilo	Protiofos
Fentoato	Isocarbofos	Oxamil	Quinalfos
Fenuron	Isofenfos	Oxamyl-oxima	Quinoxifeno
Fenvalerato	Isofenfos-metilo	Oxidemetón-metilo	Quintoceno
Fipronil	Isoproturon	Oxido de	Rotenona
Fonicamid	Lambda-Cihalotrina	Fenbutaestan	Simacina
Fluacifop-P-butil	Lenacilo	Oxifluorfen	Simetryn
Flucloralin	Leptophos	Paclobutrazol	Spinosad A+D
Flucitrinato	Linuron	Paration	Sulfotep
Fludioxinil	Lufenuron	Paration-metilo	Sulprofos
Flufenoxuron	Malaoxon	Pebulato	Tebuconazol
Flumetralin	Malation	Penconazol	Tebufenocida
Fluometuron	Mecarbam	Pendimetalina	Tebufenpirad
Fluotrimazole	Mefenpyr-diethyl	Pentachloroanisole	Tebupirimfos
Fluquinconazol	Mepanipirima	Permetrin	Tecnaceno
Flusilazol	Mepronilo	Pertano (1,1-dicloro-2,2-bis (4-etilfenil)etano	Teflubenzuron
Flutolanil	Metacrifos	Picoxistrobina	Teflutrina
Flutriafol	Metalaxilo	Piraclostrobina	Terbacilo
Folpet	Metamidofos	Pirazofos	Terbufos
Fonofos	Metamitrona	Piridaben	Terbumeton
Formotion	Metazacloro	Piridafention	Terbutilacina
Fosalon	Metidation	Pirifenox	Terbutrina
Fosfamidon	Metobromuron	Pirimetamil	Tetraconazol
Fosmet	Metolacloro	Pirimicarb	Tetradifon
Furalaxilo	Metomilo	Pirimicarb-desmetil	Tetrametrina
Furatiocarb	Metoprotrina	Pirimifos-etilo	Tetrasul
HCH-Alfa	Metoxicloro	Pirimifos-metil	Tiabendazol
HCH-Beta	Metoxifenoazida	Piriproxifen	Tiacloprid
HCH-Delta	Metoxuron	pp-DDE	Tiametoxam
HCH-Gamma (lindano)	Metribucina	pp-TDE(DDD)	Tiobencarb
Heptacloro	Miclobutanil	Procimidona	Tiodicarb
Heptacloro-epoxido	Molinato	Procloraz	Tiometon
Heptenofos	Monocrotofos	Profam	Tolclofos-metil
Hexaclorobenceno	Monolinuron	Profenofos	Triadimefon
Hexaconazol	Monuron	Profluralin	Triadimenol
Hexaflumuron	Napropamida	Promecarb	Triazofos
Hexazinona	Neburon	Prometrina	Tricloronato
Hexitiazox	Nitenpiram	Propacloro	Tridemorfo
Imazalil	Nitrofenol	Propamocarb	Trifloxistrobina
Imazametabenz-metil	Nitrotal-isopropil	Propanil	Triflumuron
Imidacloprid	Norflurazon	Propargita	Trifluralina
Indoxacarb	Nuarimol	Propetamfos	Vinclozolina
Iprobenfos	Ofurace	Propiconazol	Yodofenfos
Iprodiona	Ometoato	Propizamida	Zoxamida
	op-TDE (DDD)	Propoxur	

## 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](http://www.testqual.com) con un único valor para cada parámetro detectado y cuantificado.

Los resultados deberán ser expresados en **µg/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 **± 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:

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

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  > 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 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  $S_{sam}^2 < c$ , 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:

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

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

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

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/12682/2019 \(1 enero 2020\)](#) 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, aunque también podrá ser descargado por cada participante en su área privada de la página web [www.testqual.com](http://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](mailto: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:	<a href="http://www.testqual.com/contacto/">http://www.testqual.com/contacto/</a>
Email:	<a href="mailto:jpnavarro@testqual.com">jpnavarro@testqual.com</a>
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.