

# TESTQUAL

## PROFICIENCY TESTING SCHEMES

**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 151 Clorato, perclorato y QAC en Judías verdes**

LABORATORIO PARTICIPANTE:	AGQ MAROC
CÓDIGO ASIGNADO:	TQ21-0151- 014
FECHA DE EMISIÓN DEL INFORME:	03/01/2022

José Pedro Navarro Vicente  
Director técnico de TestQual, S.L.

## 0. RESUMEN

Las muestras del ejercicio fueron enviadas en Noviembre de **2021** a un total de **27** laboratorios, de los cuales **26** enviaron sus resultados.

Tablas resumen de los resultados del Ejercicio TestQual **151 - Judías verdes**:

ANALITO	¿ACREDITADO?	NÚMERO DE DATOS*	VALOR ASIGNADO (µg/Kg)	INCERTIDUMBRE DEL VALOR ASIGNADO (µg/Kg)	%DSR <sub>A</sub>	DESVIACIÓN ESTÁNDAR OBJETIVO (µg/Kg)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR ROBUSTA (µg/Kg)
CLORATO	Sí	24	128,81	3,63	25	32,20	17,77
PERCLORATO	Sí	22	49,19	2,61	25	12,30	12,23
BAC C12	Sí	15	154,34	9,63	25	38,58	37,30
BAC C14	Sí	15	126,08	6,67	25	31,52	25,83
DDAC C12	Sí	12	140,12	5,14	25	35,03	17,80

*\*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.*

ANALITO	NÚMERO DE Z-SCORES*	% SATISFACTORIOS	% CUESTIONABLES	% INSATISFACTORIOS
CLORATO	24	100	0	0
PERCLORATO	24	92	4	4
BAC C12	15	100	0	0
BAC C14	15	93	7	0
DDAC C12	15	80	7	13

*\*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.*

Hay material sobrante del ejercicio disponible como material para el control de la calidad y se puede adquirir desde la página web de TestQual.

## **ÍNDICE**

<b>0. RESUMEN .....</b>	<b>2</b>
<b>1. OBJETIVOS Y CALENDARIO.....</b>	<b>4</b>
<b>2. MATERIAL OBJETO DE ENSAYO .....</b>	<b>5</b>
<b>3. PROCEDIMIENTOS DE MEDIDA .....</b>	<b>6</b>
<b>4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO .....</b>	<b>6</b>
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>10</b>
<b>5.1. RESULTADOS, LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN Y Z-SCORE .....</b>	<b>10</b>
<b>5.2. PARÁMETROS FUERA DEL AMPARO DE LA ACREDITACIÓN ENAC. JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>12</b>
<b>5.3. COMENTARIOS DE LOS PARTICIPANTES .....</b>	<b>12</b>
<b>5.4. FALSOS POSITIVOS Y FALSOS NEGATIVOS .....</b>	<b>12</b>
<b>5.4.1. FALSOS POSITIVOS: .....</b>	<b>12</b>
<b>5.4.2. FALSOS NEGATIVOS:.....</b>	<b>12</b>
<b>5.5. VALOR ASIGNADO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR OBJETIVO .....</b>	<b>13</b>
<b>5.6. Z-SCORES SATISFACTORIOS, CUESTIONABLES E INSATISFACTORIOS .....</b>	<b>13</b>
<b>6. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS VALORES Z-SCORE ASIGNADOS.....</b>	<b>14</b>
<b>7. DISTRIBUCIÓN DE RESULTADOS (DENSIDAD DE KERNEL):.....</b>	<b>15</b>
<b>8. ESTUDIO DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD DEL MATERIAL DE ESTUDIO.....</b>	<b>16</b>
<b>9. MÉTODOS UTILIZADOS POR LOS PARTICIPANTES .....</b>	<b>17</b>
<b>10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>22</b>
<b>FIN DEL INFORME .....</b>	<b>22</b>

## 0. GLOSARIO Y ABREVIACIONES

Texto	Abreviación
TestQual	TQ
NA	No Analizado
QAC	Compuestos cuaternarios de amonio (Quaternary Ammonium Compounds)
Límite de cuantificación	LC
Cloruros de didecildimetilamonio (con cadenas alquílicas de una longitud de C- X) (DidecylDimethylAmmonium Chloride)	DDAC
cloruros de alquilbenzildimetilamonio (con cadenas alquílicas de una longitud de C – X) (AlkylBenzyldimethylAmmonium Chlorides)	BAC

## 1. OBJETIVOS Y CALENDARIO

El objetivo del programa de intercomparación **TestQual151 Judías verdes** 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 **Clorato, perclorato y QAC** en **Judías verdes**. Una vez estudiadas las solicitudes de participación (en función tanto de los límites de cuantificación para los analitos que investigue el laboratorio solicitante, como del estado en el que se recibiría la muestra), **27 participantes** fueron aceptados, y se les envió el material de estudio en **Noviembre de 2021**. El valor asignado de concentración (X) para cada analito 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
12/11/2021 (Semana 45)	Fecha límite para el envío de solicitudes	Participantes
16/11/2021 (Semana 46)	Fecha de envío de las muestras objeto de ensayo	TestQual
10/12/2021 (Semana 49)	Fecha límite para el envío de los resultados	Participantes
30/12/2021 (Semana 52)	Envío del Informe Final	TestQual

Coordinadores del programa: José Pedro Navarro

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 [jpnavarro@testqual.com](mailto:jpnavarro@testqual.com), explicando las razones de la misma.

## 2. MATERIAL OBJETO DE ENSAYO

TestQual 151 es un ejercicio de intercomparación basado en el análisis de Clorato, perclorato y QAC en la matriz seleccionada para este ejercicio, la cual ha sido fortificada

con los siguientes estándares:

ESTÁNDAR
CLORATO
PERCLORATO
BAC C12
BAC C14
DDAC C12

Aproximadamente **10 Kg** de **Judías verdes** se adquirió de un comercio especializado de España y fue analizado por un laboratorio subcontratado acreditado por la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 en vigor.

Para fortificar el material toda la matriz se congeló con nitrógeno líquido, se trituró y tamizó para un diámetro máximo de 6 mm. A continuación, y manteniendo la temperatura controlada en todo momento se fortificó la matriz con los estándares arriba indicados y tras homogeneizarlo se envasó en tarros de plástico con sello a presión y tapón de rosca.

Antes de realizar la distribución a los participantes inscritos en el ejercicio, se comprobó la homogeneidad de las muestras mediante el análisis por duplicado (en condiciones de repetitividad) de 10 muestras escogidas al azar.

La estabilidad de las muestras se estudió a lo largo de todo el ejercicio comprobando 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.

Las muestras distribuidas tienen/tenían aproximadamente 150-200 de la matriz preparada.

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.

### 3. PROCEDIMIENTOS DE MEDIDA

En este ejercicio los laboratorios debían detectar y cuantificar la presencia de **Clorato, perclorato y QAC** en las muestras enviadas siguiendo sus procedimientos habituales y a continuación rellenar completamente el formulario “Resultados” de su Área Privada de nuestra página web [www.testqual.com](http://www.testqual.com) enviando un único resultado para cada analito detectado y expresando sus resultados en **µg/Kg**.

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 ISO 13528 en vigor.

Los valores considerados como **aberrantes** fueron previamente descartados para el cálculo del valor asignado utilizando las indicaciones del Protocolo Armonizado 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:

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

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

La incertidumbre podrá considerarse como despreciable cuando se cumpla la condición:

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

donde  $\hat{\sigma}$  es la **desviación estándar para la evaluación del desempeño**, también llamada **desviación estándar objetivo**, esta 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 amplia experiencia y conocimiento en este tipo de ensayos.

Para aquellos analitos en los que no se cumple la inecuación ( $u_x \leq 0,3 \hat{\sigma}$ ) y por tanto la incertidumbre del valor asignado para un analito no se pueda despreciar, siempre que sea posible se tendrá en cuenta dicha incertidumbre para el cálculo del desempeño. Para ello se facilitará la evaluación mediante z'-score, aunque la evaluación será emitida fuera del amparo de la acreditación. El cálculo es como sigue:

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

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

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.

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 (z-score)**, definido de la siguiente manera:

$$Z = (X_i - X) / \hat{\sigma}$$

Donde  $X_i$  es el valor reportado 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:

$$\begin{aligned} |Z| \leq 2 & \text{ Satisfactorio} \\ 2 < |Z| \leq 3 & \text{ Cuestionable} \\ |Z| > 3 & \text{ Insatisfactorio} \end{aligned}$$

**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 para clorato y perclorato. 20 µg/kg para los QAC**), 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 para clorato y perclorato. 20 µg/kg para los QAC**), 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 escogieron 10 de ellas de forma aleatoria y se enviaron a nuestro laboratorio colaborador para ser analizadas por duplicado y en condiciones de reproducibilidad. Una vez recibidos los resultados, se realizó su estudio estadístico de acuerdo con el Protocolo Armonizado publicado por la IUPAC.

El criterio de aceptación para asegurar que las muestras eran homogéneas para el ejercicio de intercomparación fue:

$$S_{\text{sam}}^2 < c$$

Por un lado  $S_{\text{sam}}$  es la desviación estándar entre las muestras:



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

$V_s$  es la varianza de las  $S_i$  y  $S_{an}$  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  $\sigma_{all}^2$ :

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

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

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

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 separaron 3 de ellas al azar, que se enviaron a analizar por duplicado a nuestro laboratorio colaborador antes, durante, y después de la realización del ejercicio (uno previo al envío, otro tras la recepción de la última muestra por parte de los participantes y la última una vez todos los laboratorios hubieron enviado sus resultados).

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

$$\left| \frac{X_{t1} - X_{t2}}{X_{t1}} \right| \cdot 100 \leq 10\%$$

$$\left| \frac{X_{t1} - X_{t3}}{X_{t1}} \right| \cdot 100 \leq 10\%$$

Siendo  $|(X_{t1} - X_{tn}) / X_{t1}|$  el valor absoluto de la diferencia entre las medias de las muestras analizadas antes ( $X_{t1}$ ), durante ( $X_{t2}$ ), y al final del ejercicio ( $X_{t3}$ ).

Los resultados de los estudios de homogeneidad y estabilidad se muestran más adelante.

### ***Evaluación de la uni/multimodalidad***

Para asegurar que los datos empleados para el cálculo del valor asignado pertenecen a la misma población o conjunto de resultados, se determina la uni/multimodalidad en función de la simetría que presente la representación de la densidad de Kernel. Esta es una estimación no paramétrica que representa la función de densidad frente a los valores muestrales considerados como válidos. El ancho de la celdilla o parámetro suavizador  $h$  fue seleccionado como  $h=0,75 \cdot \hat{\sigma}$  tal como recomienda la ISO 13528 en vigor. Mediante la evaluación de la simetría de esta distribución en cada analito es posible evaluar la unimodalidad de los resultados considerados como válidos.

## **5. RESULTADOS**

### **5.1. RESULTADOS, LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN Y Z-SCORE**

#### **Leyenda:**

X:	Valor asignado.	*A:	Resultado considerado aberrante, por lo que no ha sido tenido en cuenta en el cálculo del valor asignado.
$U_x$ :	Incertidumbre del valor asignado (95% de probabilidad o $K=2$ ).	<b>Negrita:</b>	Resultado con $z\text{-score} \geq  2 $ .
$X_i$ :	Resultado del participante.	(*):	Analito con evaluación no acreditada.
LC:	Límite de cuantificación.	*1:	Incertidumbre del valor asignado NO despreciable, evaluación de carácter informativo.
NA:	Analito no analizado (no estudiado) por el laboratorio participante.	(C):	Comentario relacionado en la sección 5.3.
NO:	Analito no informado (por el laboratorio participante): falso negativo.	$\hat{\sigma}$ :	Desviación estándar objetivo.
<LC:	Analito detectado por debajo del límite de cuantificación del laboratorio.		

CHLORATE	PERCHLORATE	BAC C12	BAC C14	DDAC C12
(X= 128,81 µg/Kg)	(X= 49,19 µg/Kg)	(X= 154,34 µg/Kg)	(X= 126,08 µg/Kg)	(X= 140,12 µg/Kg)
(Ux= 3,63 µg/Kg)	(Ux= 2,61 µg/Kg)	(Ux= 9,63 µg/Kg)	(Ux= 6,67 µg/Kg)	(Ux= 5,14 µg/Kg)
(σ̂= 32,20 µg/Kg)	(σ̂= 12,30 µg/Kg)	(σ̂= 38,58 µg/Kg)	(σ̂= 31,52 µg/Kg)	(σ̂= 35,03 µg/Kg)

LAB.CODE	X <sub>i</sub> µg/Kg	LC µg/Kg	z- score	X <sub>i</sub> µg/Kg	LC µg/Kg	z- score	X <sub>i</sub> µg/Kg	LC µg/Kg	z- score	X <sub>i</sub> µg/Kg	LC µg/Kg	z- score	X <sub>i</sub> µg/Kg	LC µg/Kg	z- score
TQ21-0151-001	125,6	10	-0,1	55	10	0,5	NA			NA			NA		
TQ21-0151-002	178,2	10	1,5	48,2	10	-0,1	175,0	10	0,5	117,2	10	-0,3	146,7	10	0,2
TQ21-0151-003	NA			53,6	10	0,4	NA			NA			NA		
TQ21-0151-004	NA			NA			NA			NA			NA		
TQ21-0151-005	86,8	10	-1,3	28,2	10	-1,7	106,3	10	-1,2	84	10	-1,3	127,3	10	-0,4
TQ21-0151-006	129,4	10	0,0	NA	10		NA			NA	10		NA	10	
TQ21-0151-007	130	10	0,0	46	10	-0,3	158	20	0,1	122	20	-0,1	141	20	0,0
TQ21-0151-008	123	10	-0,2	42	10	-0,6	NA			NA	10		NA	10	
TQ21-0151-009	139	5	0,3	66	5	1,4	149	-	-0,1	134	5	0,3	164	5	0,7
TQ21-0151-010	110	10	-0,6	42	10	-0,6	190	10	0,9	149	10	0,7	156	10	0,5
TQ21-0151-011	141	10	0,4	61	10	1,0	139	10	-0,4	120	10	-0,2	148	10	0,2
TQ21-0151-012	129	10	0,0	49,1	10	0,0	139		-0,4	140	10	0,4	111	10	-0,8
TQ21-0151-013	115	10	-0,4	41	10	-0,7	190	10	0,9	<b>191</b>	<b>10</b>	<b>2,1</b>	<b>230*<sup>A</sup></b>	<b>10</b>	<b>2,6</b>
TQ21-0151-014	145	10	0,5	58	10	0,7	156	10	0,0	120	10	-0,2	132	10	-0,2
TQ21-0151-015	125	10	-0,1	39	10	-0,8	NA			NA			NA		
TQ21-0151-016	120	10	-0,3	43	10	-0,5	NA			NA			NA		
TQ21-0151-017	76	10	-1,6	<b>75</b>	<b>10</b>	<b>2,1</b>	NA			NA			NA		
TQ21-0151-018	72	10	-1,8	<b>199*<sup>A</sup></b>	<b>10</b>	<b>12,2</b>	95	10	-1,5	83	10	-1,4	<b>NO</b>	<b>10</b>	<b>-3,9</b>
TQ21-0151-019	164,0	10	1,1	67,5	10	1,5	118,0	10	-0,9	93,0	10	-1,0	116,0	10	-0,7
TQ21-0151-020	143	10	0,4	31	10	-1,5	195	10	1,1	143	10	0,5	142	10	0,1
TQ21-0151-021	139	10	0,3	66	10	1,4	146		-0,2	137	5	0,3	156	5	0,5
TQ21-0151-022	148	10	0,6	44	10	-0,4	NA			NA			NA		
TQ21-0151-023	120	10	-0,3	42	10	-0,6	NA			NA			NA		
TQ21-0151-024	130	10	0,0	46	10	-0,3	145,38	10	-0,2	129,88	10	0,1	<b>NO</b>	<b>10</b>	<b>-3,9</b>
TQ21-0151-025	-	10		-	10		-	10		-	10		-	10	
TQ21-0151-026	122	50	-0,2	63	50	1,1	NA			NA			NA		

	CHLORATE			PERCHLORATE			BAC C12			BAC C14			DDAC C12		
	(X= 128,81 µg/Kg)			(X= 49,19 µg/Kg)			(X= 154,34 µg/Kg)			(X= 126,08 µg/Kg)			(X= 140,12 µg/Kg)		
	(Ux= 3,63 µg/Kg)			(Ux= 2,61 µg/Kg)			(Ux= 9,63 µg/Kg)			(Ux= 6,67 µg/Kg)			(Ux= 5,14 µg/Kg)		
	(σ̂= 32,20 µg/Kg)			(σ̂= 12,30 µg/Kg)			(σ̂= 38,58 µg/Kg)			(σ̂= 31,52 µg/Kg)			(σ̂= 35,03 µg/Kg)		
LAB.CODE	X <sub>i</sub> µg/Kg	LC µg/Kg	z- score	X <sub>i</sub> µg/Kg	LC µg/Kg	z- score	X <sub>i</sub> µg/Kg	LC µg/Kg	z- score	X <sub>i</sub> µg/Kg	LC µg/Kg	z- score	X <sub>i</sub> µg/Kg	LC µg/Kg	z- score
TQ21-0151-027	140	10	0,3	48	10	-0,1	210		1,4	146	10	0,6	139	10	0,0

## 5.2. PARÁMETROS FUERA DEL AMPARO DE LA ACREDITACIÓN ENAC. JUSTIFICACIÓN

Todos los parámetros en este ejercicio de intercomparación están bajo el amparo de la acreditación por cumplir con los requisitos de nuestro alcance y anexo técnico en vigor.

## 5.3. COMENTARIOS DE LOS PARTICIPANTES

Si algún comentario no estaba en castellano, éste ha sido traducido:

Laboratorio	Comentario
TQ21-0151-000 (TestQual)	TQ21-0151-025 informó de un problema técnico con el equipo y no pudo aportar resultados.
TQ21-0151-018	DDAC C12 detectado <LC

## 5.4. FALSOS POSITIVOS Y FALSOS NEGATIVOS

### 5.4.1. FALSOS POSITIVOS:

Laboratorio	Analito	Resultado (µg/kg)	LC (µg/Kg)
TQ21-0151-013	DDAC C10	31	10
TQ21-0151-012	DDAC C10	12.7	10

### 5.4.2. FALSOS NEGATIVOS:

Laboratorio	Analito	LC (µg/Kg)	Valor asignado (µg/kg)
TQ21-0151-018	DDAC C12	10	140,12

## 5.5. VALOR ASIGNADO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR OBJETIVO

ANALITO	¿ACREDITADO?	NÚMERO DE DATOS*	VALOR ASIGNADO (µg/Kg)	INCERTIDUMBRE DEL VALOR ASIGNADO (µg/Kg)	%DSR <sub>A</sub>	DESVIACIÓN ESTÁNDAR OBJETIVO (µg/Kg)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR ROBUSTA (µg/Kg)
CLORATO	Sí	24	128,81	3,63	25	32,20	17,77
PERCLORATO	Sí	22	49,19	2,61	25	12,30	12,23
BAC C12	Sí	15	154,34	9,63	25	38,58	37,30
BAC C14	Sí	15	126,08	6,67	25	31,52	25,83
DDAC C12	Sí	12	140,12	5,14	25	35,03	17,80

\*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.

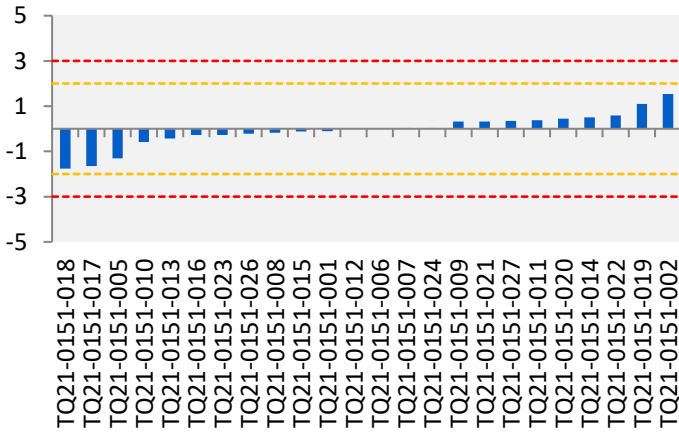
## 5.6. Z-SCORES SATISFACTORIOS, CUESTIONABLES E INSATISFACTORIOS

ANALITO	NÚMERO DE Z-SCORES*	% SATISFACTORIOS	% CUESTIONABLES	% INSATISFACTORIOS
CLORATO	24	100	0	0
PERCLORATO	24	92	4	4
BAC C12	15	100	0	0
BAC C14	15	93	7	0
DDAC C12	15	80	7	13

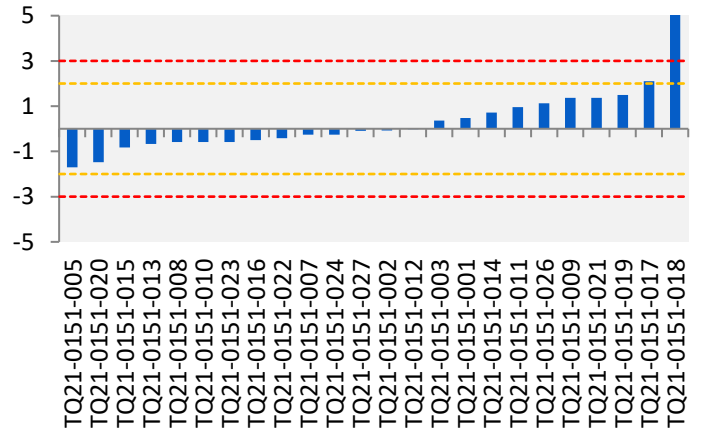
\*Se ha calculado z-score a todos los resultados informados por los participantes, así como a los resultados informados como No Detectados, de acuerdo con lo expuesto en el protocolo del ejercicio.

## 6. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS VALORES Z-SCORE ASIGNADOS

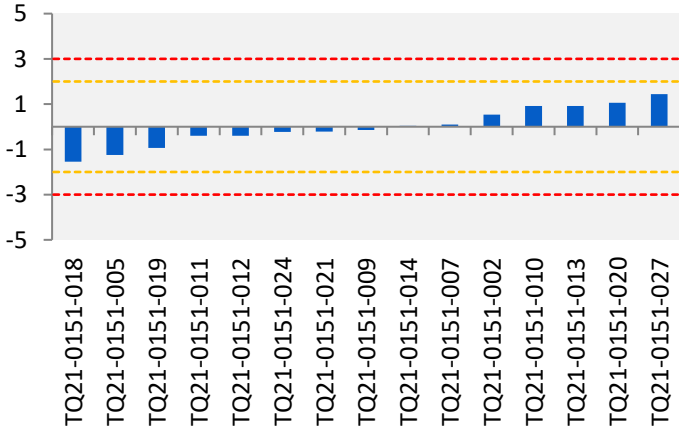
### CLORATO



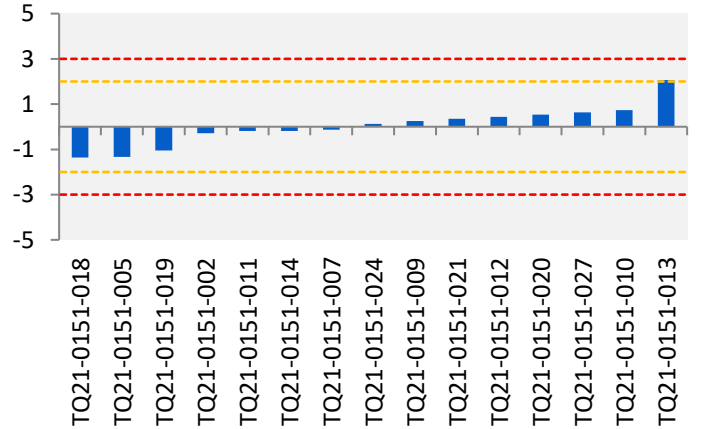
### PERCLORATO



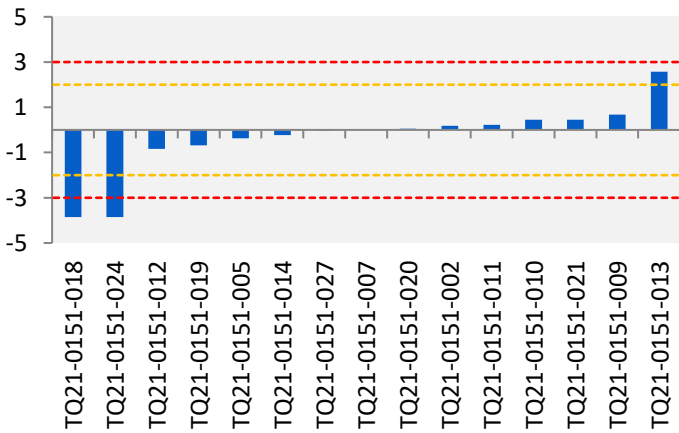
### BAC C12



### BAC C14



### DDAC C12

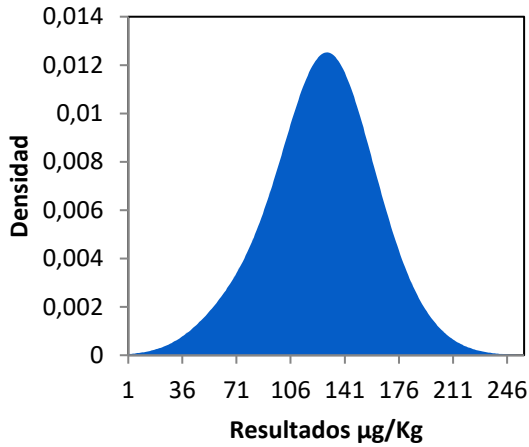


## 7. DISTRIBUCIÓN DE RESULTADOS (DENSIDAD DE KERNEL):

Todos los analitos han presentado un grado adecuado de simetría para ser considerados unimodales.

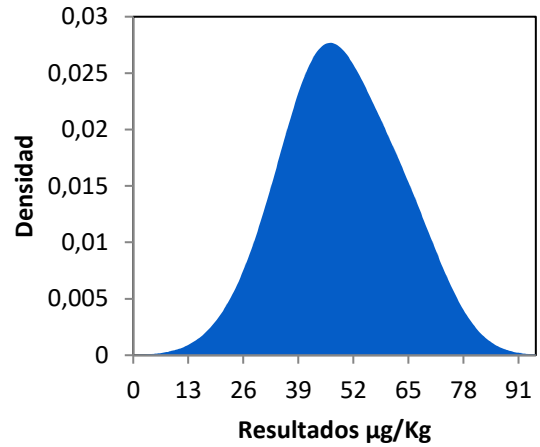
### CLOORATO

Ancho celdilla ( $h$ )= 24.2



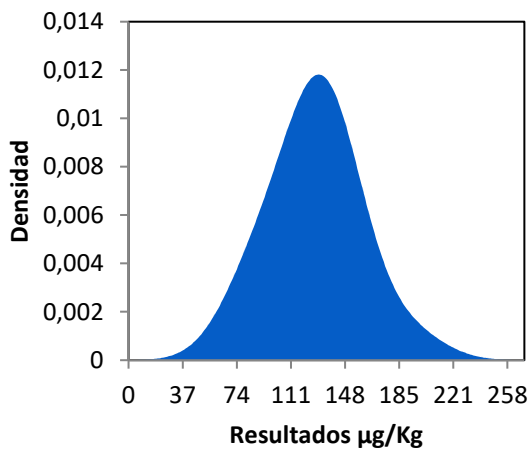
### PERCLORATO

Ancho celdilla ( $h$ )= 9.2



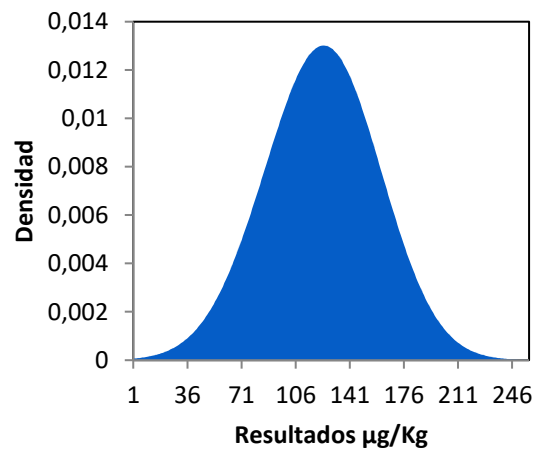
### BAC C14

Ancho celdilla ( $h$ )=23.6



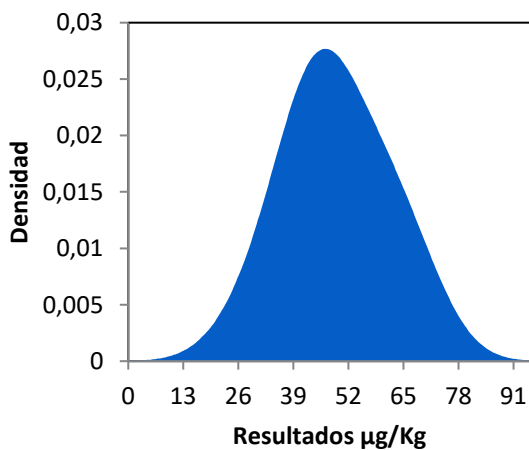
### DDAC C12

Ancho celdilla ( $h$ )= 26.3



### BAC C12

Ancho celdilla ( $h$ )= 28.9



## 8. ESTUDIO DE HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD DEL MATERIAL DE ESTUDIO

Para asegurar que la evaluación emitida es útil, el lote de muestras preparados pasa por dos tipos de controles de calidad:

El estudio de homogeneidad comprueba que la diferencia entre muestras no sea superior a la variación dentro de una misma muestra.

Las pruebas de estabilidad se usan para asegurar que cualquier cambio para la duración del ejercicio en la concentración no afecta, o afecta por debajo de cierta cantidad, a la evaluación de los participantes. El valor base se obtiene antes de enviar las muestras y se realiza el primer estudio tras la distribución de las mismas, realizándose el último estudio a la recepción de todos los resultados.

Los datos obtenidos para estas comprobaciones/estudios son 20 resultados para la homogeneidad, todos obtenidos en condiciones de repetibilidad y un total de 6 resultados para los estudios de estabilidad, de los cuales 2 de la concentración inicial, 2 tras enviar las muestras y 2 tras recibir los últimos resultados.

Estos resultados se analizaron de acuerdo con los cálculos indicados en la sección 4 de este informe y estas son las conclusiones que se alcanzaron:

HOMOGENIDAD	Analito:	COLORATO	PERCLORATO	BAC C12	BAC C14	DDAC C12
	$c < 0.3 \cdot \sigma$	Cumple	Cumple	Cumple	Cumple	Cumple
ESTABILIDAD	Diferencia  ≤ 10 (%) t <sub>2</sub> vs t <sub>1</sub>	Cumple	Cumple	Cumple	Cumple	Cumple
	Diferencia  ≤ 10 (%) t <sub>3</sub> vs t <sub>1</sub>	Cumple	Cumple	Cumple	Cumple	Cumple

En vista a los resultados de estos estudios se puede afirmar que el lote preparado es suficientemente homogéneo y estable para que no sea necesario tener en cuenta estas incertidumbres en el cálculo del desempeño de los participantes.



## 9. MÉTODOS UTILIZADOS POR LOS PARTICIPANTES

### COLORATO

CÓDIGO DEL LABORATORIO	¿MÉTODO ACREDITADO?	PESO (g)	DISOLVENTE DE EXTRACCIÓN	TÉCNICA DE EXTRACCIÓN	TIPO DE CALIBRACIÓN	TÉCNICA DE ANÁLISIS
TQ21-0151-001	SÍ	-	-	-	-	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-002	SÍ	-	-	-	-	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-003	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-004	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-005	NO.	10	Metanol	Extracción con disolventes	En disolvente	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-006	NO	10	-	Extracción con disolventes	En disolvente - Estándar externo	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-007	SÍ	10	agua/MeOH 1% ácido fórmico	sólido/líquido Quechers Multipolar	estándar interno, en disolvente	HPLC-MS/MS
TQ21-0151-008	SÍ	10,34	agua/MeOH 1% ácido fórmico	sólido/líquido Quechers Multipolar	estándar interno, en disolvente	HPLC-MS/MS
TQ21-0151-009	sí	2g	Metanol acidificado	extracción líquido-líquido	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-010	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-011	sí	2g	metanol Acidificado	extracción líquido-líquido	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-012	SÍ	10	Metanol acidificado	QuPPE	En disolvente - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-013	SÍ	10	MeOH 1% Ácido fórmico	QuPPE	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS
TQ21-0151-014	SÍ IAS	10	METANOL	QuEchERS.	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-015	SÍ	10	Metanol	Extracción con disolventes	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-016	NO.	10	Metanol	Extracción con disolventes	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-017	NO.	5	10 mL 1% HCOOH en metanol	Extracción con disolventes agitación 1 min	En disolvente - Estándar externo	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-018	SÍ	5	Metanol	-	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-019	NO	10	ACN	Extracción con disolventes	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-020	SÍ	10	Metanol	QuEchERS.	Matricial	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-021	sí	2g	Metanol acidificado	extracción líquido-líquido	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-022	NO.	10	metanol acidificado con fórmico	QuEchERS.	Matricial	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-023	SÍ	10	-	QuEchERS.	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS
TQ21-0151-024	SÍ	-	-	QuEchERS.	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-025	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-026	NO.	5	1% ácido fórmico en metanol	Extracción con disolventes QuPPE Version 12	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS
TQ21-0151-027	SÍ	5	ACN	QuPPE	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS.

## PERCLORATO

LABORATORY CODE	ACREDITATED METHOD?	WEIGHT (g)	EXTRACTION SOLVENT	EXTRACTION TECHNIQUE	CALIBRATION	ANALYSIS TECHNIQUE
TQ21-0151-001	SÍ	-	-	-	-	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-002	SÍ	-	-	-	-	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-003	SÍ	10	metanol	Extracción con disolventes	En disolvente - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-004	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-005	NO.	10	Metanol	Extracción con disolventes	En disolvente	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-006	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-007	Sí	10	agua/MeOH 1% ácido fórmico	sólido/líquido Quechers Multipolar	estándar interno, en disolvente	HPLC-MS/MS
TQ21-0151-008	Sí	10,34	agua/MeOH 1% ácido fórmico	sólido/líquido Quechers Multipolar	estándar interno, en disolvente	HPLC-MS/MS
TQ21-0151-009	sí	2g	Metanol acidificado	extracción líquido-líquido	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-010	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-011	sí	2g	Metanol acidificado	extracción líquido-líquido	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-012	SÍ	10	Metanol acidificado	QuPpe	En disolvente - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-013	SÍ	10	MeOH 1% Ácido fórmico	QuPpe	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS
TQ21-0151-014	SÍ IAS	10	METANOL	QuEchERS.	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-015	SÍ	10	Metanol	Extracción con disolventes	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-016	NO.	10	Metanol	Extracción con disolventes	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-017	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-018	SÍ	5	Metanol	-	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-019	NO	10	ACN	Extracción con disolventes	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-020	SÍ	10	Metanol	QuEchERS.	Matricial	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-021	sí	2g	Metanol acidificado	extracción líquido-líquido	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-022	NO.	10	metanol acidificado con fórmico	QuEchERS.	Matricial	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-023	SÍ	10	-	QuEchERS.	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS
TQ21-0151-024	SÍ	-	-	QuEchERS.	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-025	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-026	NO.	5	1% ácido fórmico en metanol	Extracción con disolventes QuPpe Version 12	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS
TQ21-0151-027	SÍ	5	ACN	QuPpe	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS.

**BAC C12**

LABORATORY CODE	ACREDITATED METHOD?	WEIGHT (g)	EXTRACTION SOLVENT	EXTRACTION TECHNIQUE	CALIBRATION	ANALYSIS TECHNIQUE
TQ21-0151-001	SÍ	-	-	-	-	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-002	SÍ	-	-	-	-	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-003	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-004	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-005	NO.	10	ACN	QuEchERS.	Matricial	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-006	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-007	SÍ	10	-	-	-	LC-MS/MS
TQ21-0151-008	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-009	sí	2g	-	QuEChERS	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-010	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-011	sí	2g	-	QuEChERS	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-012	NO.	10	acetonitrilo	QuEchERS	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-013	SÍ	15	MeCN 1% Acido acético	QuEchERS.	En disolvente - Estándar externo	Otro. LC-qTOF
TQ21-0151-014	SÍ IAS	10	ACN	QuEchERS.	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-015	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-016	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-017	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-018	SÍ	5	acetonitrilo	QuEchERS.	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-019	SÍ	10	acetonitrilo	QuEchERS.	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-020	SÍ	10	Metanol	QuEchERS.	Matricial	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-021	sí	2g	-	QuEChERS	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-022	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-023	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-024	NO	10	ACN	QuEchERS.	Matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-025	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-026	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-027	SÍ	5	ACN	Matricial - Estándar externo	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS.

**BAC C14**

LABORATORY CODE	ACREDITATED METHOD?	WEIGHT (g)	EXTRACTION SOLVENT	EXTRACTION TECHNIQUE	CALIBRATION	ANALYSIS TECHNIQUE
TQ21-0151-001	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-002	SÍ	-	-	-	-	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-003	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-004	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-005	NO.	10	ACN	QuEchERS.	Matricial	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-006	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-007	SÍ	10	-	-	-	LC-MS/MS
TQ21-0151-008	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-009	sí	2g	-	QuEChERS	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-010	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-011	sí	2g	-	QuEChERS	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-012	NO.	10	acetonitrilo	QuEchERS	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-013	SÍ	15	MeCN 1% Acido acético	QuEchERS.	En disolvente - Estándar externo	Otro. LC-qTOF
TQ21-0151-014	SÍ IAS	10	ACN	QuEchERS.	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-015	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-016	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-017	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-018	SÍ	5	acetonitrilo	QuEchERS.	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-019	SÍ	10	acetonitrilo	QuEchERS.	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-020	SÍ	10	Metanol	QuEchERS.	Matricial	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-021	sí	2g	-	QuEChERS	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-022	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-023	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-024	NO	10	ACN	QuEchERS.	Matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-025	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-026	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-027	SÍ	5	ACN	Matricial - Estándar externo	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS.

**DDAC C12**

LABORATORY CODE	ACREDITATED METHOD?	WEIGHT (g)	EXTRACTION SOLVENT	EXTRACTION TECHNIQUE	CALIBRATION	ANALYSIS TECHNIQUE
TQ21-0151-001	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-002	SÍ	-	-	-	-	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-003	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-004	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-005	NO.	10	ACN	QuEchERS.	Matricial	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-006	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-007	SÍ	10	-	-	-	LC-MS/MS
TQ21-0151-008	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-009	sí	2g	-	QuEChERS	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-010	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-011	sí	2g	-	QuEChERS	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-012	NO.	10	acetonitrilo	QuEchERS	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-013	SÍ	15	MeCN 1% Acido acético	QuEchERS.	En disolvente - Estándar externo	Otro. LC-qTOF
TQ21-0151-014	SÍ IAS	10	ACN	QuEchERS.	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-015	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-016	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-017	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-018	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-019	SÍ	10	acetonitrilo	QuEchERS.	Matricial - Estándar interno	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-020	SÍ	10	Metanol	QuEchERS.	Matricial	HPLC-MS/MS.
TQ21-0151-021	sí	2g	-	QuEChERS	matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-022	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-023	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-024	NO	10	ACN	QuEchERS.	Matricial	LC-MS/MS
TQ21-0151-025	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-026	-	-	-	-	-	-
TQ21-0151-027	SÍ	5	ACN	QuEchERS.	Matricial - Estándar externo	HPLC-MS/MS.

## 10. 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.*
- Reglamento (UE) n °1119/2014 de la Comisión, de 16 de octubre de 2014 , que modifica el anexo III del Reglamento (CE) n ° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo relativo a los límites máximos de residuos de **cloruro de benzalconio y cloruro de didcildimetilamonio** en determinados productos  
OJ L 304, 23.10.2014, p. 43–74
- REGLAMENTO (UE) 2020/749 DE LA COMISIÓN de 4 de junio de 2020 que modifica el anexo III del Reglamento (CE) n.o 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de **CLORATO** en determinados productos  
OJ L 178, 8.6.2020, p. 7–20
- Reglamento (UE) 2020/685 de la Comisión de 20 de mayo de 2020 que modifica el Reglamento (CE) n.o 1881/2006 por lo que respecta al contenido máximo de **PERCLORATO** en determinados alimentos  
OJ L 160, 25.5.2020, p. 3–5

# FIN DEL INFORME

