

**WEBINAR RALACA Mayo 2020**

**“Ensayos de intercomparación, una experiencia regional para la calidad de los laboratorios analíticos”**

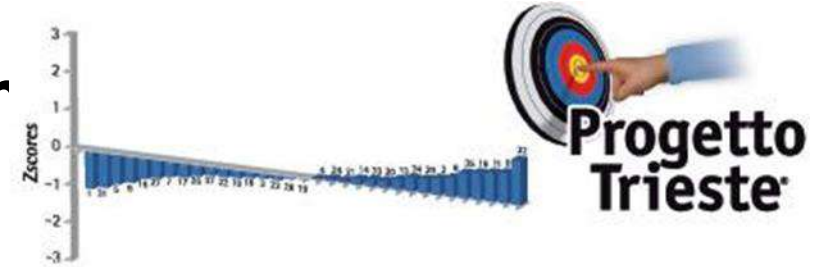
**Que es un ensayo de intercomparación?**

**Objetivo de un ensayo de intercomparación**

**Su frecuencia?**

**Que información puedo obtener para el laboratorio?**

**Tipos de ensayo de intercomparación?**



**f a p a s**

## **Que es un ensayo de intercomparación?**

**Es la ejecución de análisis/mediciones sobre una idéntica muestra/matriz determinada, que realizan un conjunto de laboratorios en un tiempo definido, bajo sus propias condiciones analíticas y de medición, cuyos resultados son todos comparados unos con otros bajo métodos estadísticos apropiados.**

## **Objetivo?**

**El objetivo es dotar a los laboratorios de información para el control de la calidad de sus procesos analíticos, permitiendo comparar sus resultados con laboratorios similares, monitorizar sus resultados a lo largo del tiempo, detectar tendencias y considerar acciones preventivas o correctivas cuando sea necesario.**

## Frecuencia?

Esto es función del alcance del laboratorio, recursos disponibles, lo ideal es por área analítica, considerando que una área: Ej HPLCMsMs , una de ellas por año, igual para metales pesados (Aa/ICP), una serie por año ( 5-6 metales) CGMsMs(CGECED) plaguicidas.....igual. Disponibilidad de rondas...etc.

## Que información puedo obtener para el laboratorio?

- \*Comparar resultados con otros laboratorios, (estadísticamente permitido)
- \*Detectar tendencias...
- \*Información de otros laboratorios / trazar resultado Z-score a información analítica (código laboratorio): equipo, solventes, estándares, cantidad muestra, SPE, condiciones cromatográficas y otras..etc.

## Tipos de ensayo de intercomparación?

**Confirmatorio / sceening**  
**Cualitativo-cuantitativo / cualitativo**

**Intercomparación ( valor por  
consenso)( no se puede definir sesgo.**

**Con material certificado ( se puede  
definir un sesgo)**

**Estudios colaborativos**

## PROCESO PARA UN ENSAYO DE INTERCOMPARACION

- Preparación del Ensayo de Intercomparación de Aptitud
- Invitación
- Inscripción
- Envío de material ensayo (muestras), puede incluir blancos:  
Datos como procesar resultados/ muestras liofilizadas (reconstitución), rangos de medida, tiempo máximo ensayo, conservación muestras, diluciones etc.
- Análisis de resultados / Formato para resultados y unidades
- Informe provisional / Z-score /Falsos + /Falsos -
- Reunión con los Laboratorios participantes
- Informe general final y personalizados (confidencialidad)

# INFORME

- Nombre y dirección del organizador
- Identificación del informe
- Descripción del ensayo interlaboratorio
- Descripción del material de ensayo
- Instrucciones a los participantes
- Análisis de los datos recibidos en base a los códigos de los participantes
- Lista de participantes y métodos utilizados.
- Detalle de las pruebas de homogeneidad y estabilidad y sus resultados
- Parámetros determinados por el ejercicio.
- Comentarios y referencias.

## PREPARACION DEL ENSAYO

**Se debe llevar registro de todos los procesos (origen de las muestras)**

- Material de ensayo: material blanco, sin interferentes (orgánico), estable, cantidad suficiente para el ensayo y pruebas de estabilidad y homogeneidad.

Fortificaciones: estándares certificados, micropipetas y material calibrado.

- **Ensayos de estabilidad:** De total de muestras preparadas se selecciona para todo el periodo del ensayo /duplicados/ a temperaturas de congelamiento, conservación y ambiente. Dia 1 → final del ensayo (se evalúan todos los analitos). (Frecuencia dependerá del tiempo del ensayo pueden ser semanal, o menos días).

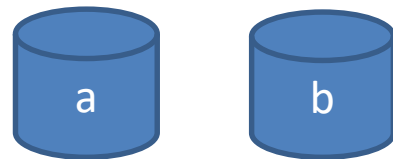


## PREPARACION DEL ENSAYO

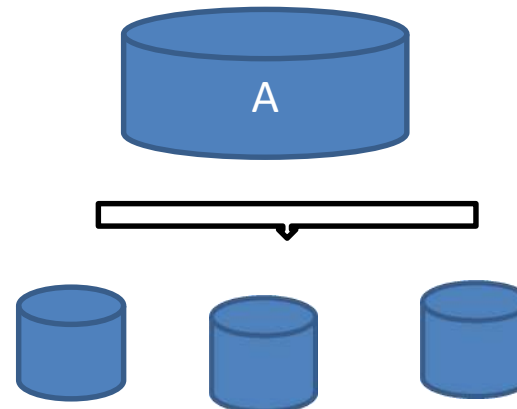
### Ensayo de Homogeneidad (selección aleatoria)

- Asegurar que todas las muestras preparadas y distribuidas son iguales dentro de la incertidumbre establecida, y que el material dentro de cada muestra es uniforme.

- Entre muestras diferentes de un batch de muestras:



- Submuestras en una muestra



N° muestras :  $N > 100 = (10 - (N \text{ total})^{1/3}$

$N < 100 = (10 \% N_{\text{total}})$

El valor asignado  $X_a$  para cada analito fue calculado del consenso de los resultados informados por los laboratorios participantes.

Los siguientes resultados fueron excluidos del cálculo del valor asignado  $X_a$ :

- I. Resultados Semi-cuantitativos  $< LoQ$ .
- II. Resultados donde el % Recuperación no fue informado.
- III. Resultados donde el % Recuperación se encontraba fuera del rango 60-140%
- IV. Resultados donde el  $LoQ$  no fue informado.

### Z-SCORE

El z-score de los participantes para cada pesticida fue calculado como se describe a continuación:

$X$  = Resultado informado por los participantes (ug/Kg)

$X_a$  = Valor Asignado (ug/Kg)

$\sigma_p$  = Desviación Estándar de Homogeneidad

$$\mathbf{Z\text{-score} = (X - X_a) / \sigma_p}$$

(1)

**ENSAYO INTER COMPARACION RESIDUOS DE PESTICIDAS  
PURE MANZANA/UVA Junio 2015**

**Organizado: Laboratorio QAA (SAG) / Laboratorio RIKILT (Países bajos).  
Participantes: 9 laboratorios**

De una lista de 58 plaguicidas, el material del ensayo contenía:

DIMETOATO, CHLORPYRIFOS ETHYL,  
DIAZINON, METHIDATHION,  
PROPICONAZOL, PHOSMET, BIFENTHRIN,  
LAMMDA CYHALOTHRINA, CYFLUTRINA y  
FENVALERATO

**Material ensayo:**

25 gr. Muestra fortificada

25 gr. Muestra blanco

## **Laboratorios participantes (9)**

Eurofins GCL Chile

Instituto de Salud Pública, ISP

Laboratorio de Servicios Avanzados, Labser Ltda.

Comercial Analab Chile S.A

Corthorn Quality Chile S.A

Bureau Veritas Chile S.A

Servicio Agrícola y Ganadero, Laboratorio Química Ambiental y Alimentaria

SGS Chile Ltda, Laboratorio Concepción

Agriquem America S.A

# Resultados

## Relación entre resultados satisfactorios/totales.

PESTICIDA	VALOR ASIGNADO, $X_a$ ug/Kg	N° de SCORES, $ z  \leq 2$	% $ z  \leq 2$	TOTAL N° SCORES
Dimetoato	114.0	11	100	11
Chlorpyrifos Ethyl	492.8	10	91	11
Diazinon	49.1	9	82	9
Methidathion	121.8	9	82	10
Propiconazol	407.5	7	64	11
Phosmet	150.0	11	100	11
Bifenthrin	175.5	11	100	11
$\lambda$ Cyhalothrina	58.5	8	73	11
Cyfluthrina	148.6	9	82	11

# Presentación de tablas y gráficos

Tabla N°1

Código Laboratorio	Analito			
	Dimetoato			
	Valor Asignado 114,0 µg/Kg			
	Resultado µg/kg	Recuperación %	LoQ µg/Kg	Z-Score
1	123	108	10	0.3
2	124		10	0.3
3	106.5	99.5	30	-0.3
4	126	99.7	10	0.4
5	95	99	10	-0.6
6	90	81	10	-0.8
7	122.1	100	10	0.3
8	123	90	10	0.3
9	112.1	97.4	10	-0.1
10	112.6	118.1	10	0.0
11	130	70	10	0.5

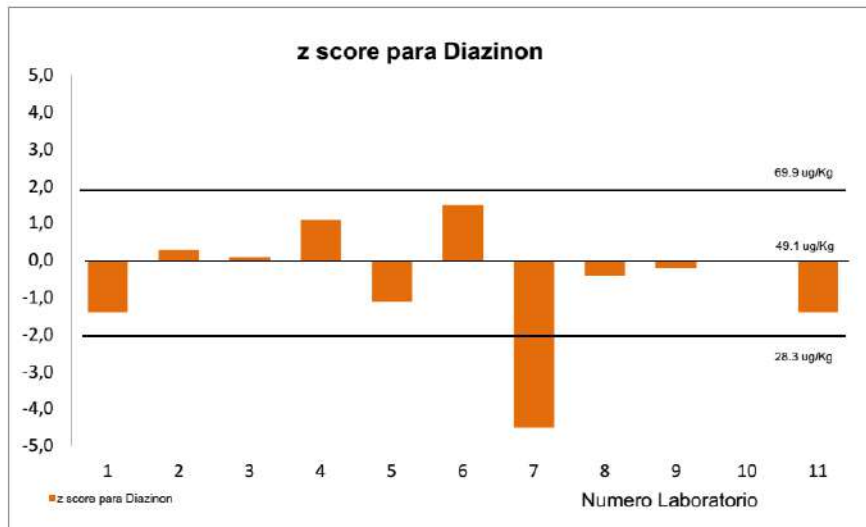
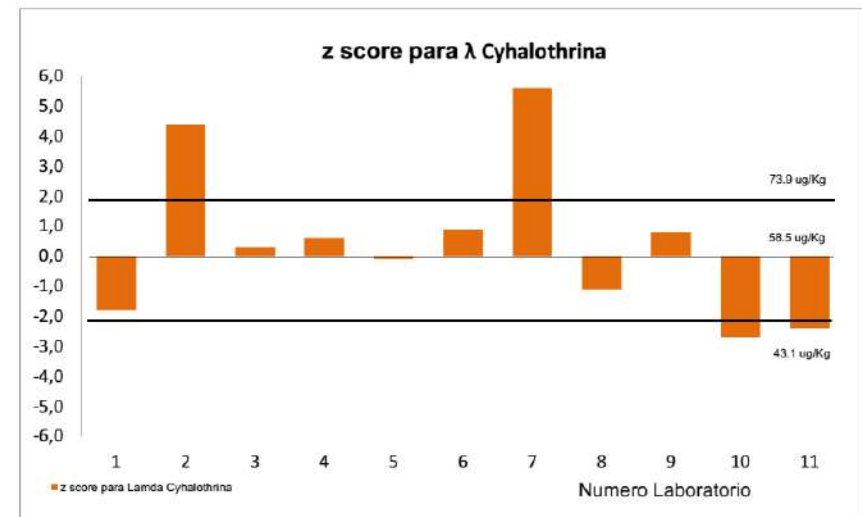


Tabla N°8

Código Laboratorio	Analito			
	λ-Cyhalotrina			
	Valor Asignado 58,5 µg/Kg			
	Resultado µg/kg	Recuperación %	LoQ µg/Kg	Z-Score
1	44	84	10	-1.9
2	92		10	<b>4.4</b>
3	61	92	30	0.3
4	63	88	10	0.6
5	58	91.5	10	-0.1
6	65	90	10	0.9
7	101.3	111	10	<b>5.6</b>
8	50	86	10	-1.1
9	64.4	98	10	0.8
10	37.8	109.7	10	<b>-2.7</b>
11	40	70	10	<b>-2.4</b>

Z score qu



(2)

**ENSAYO INTER COMPARACION RESIDUOS DE PESTICIDAS**

**PURE TOMATE Septiembre 2017**

**Organizado: Laboratorio QAA (SAG)**

**Participantes: 15 laboratorios**

De una lista de 61 plaguicidas, el material del ensayo contenía:

BIFENTRIN, BOSCALID, CARBOFENOTION, CLORPIRIFOS ETIL, DIFENOCONAZOL, IMAZALIL, INDOXACARB, PENDIMETANIL Y QUINOMETIOLATO.

**Material de ensayo**

Muestra Homogenizado de Tomate fortificado: 30 gr.

Muestra Homogenizado de Tomate Blanco : 45 gr.

## Laboratorios Participantes (15)

Eurofins GCL Chile,  
Instituto de Salud Pública, ISP, Ministerio de Salud, Chile.

CEIMIC Chile S.A.

Laboratorio de Servicios Avanzados, Labser Ltda Chile.

Laboratorio Seremi Salud del Maule, Ministerio de Salud, Chile.

Comercial Analab Chile S.A

Corthorn Quality Chile S.A

Bureau Veritas Chile S.A

Subdepartamento de Química e Inocuidad de los Alimentos, Servicio Agrícola y Ganadero, Chile.

Laboratorio de Residuos de Plaguicidas y Medio Ambiente, Instituto de Investigaciones Agropecuarias, INIA/La Platina, Chile.

Laboratorio de Análisis de Plaguicidas, Centro de Investigación en Contaminación Ambiental, CICA, San José, **Costa Rica.**

Laboratorio Veterinario Central, Lavecen, Ministerio de Agricultura, Santo Domingo, **República Dominicana.**

División Análisis y Diagnóstico, Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca, Montevideo, **Uruguay.**

Unidad de Control de Residuos, Servicio Nacional de Sanidad Agraria, Lima, **Perú.**

Laboratorio de Plaguicidas, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, **Colombia.**



## Resultados

### Relación entre resultados satisfactorios/totales.

PESTICIDA	VALOR	N° de	% $ z  \leq 2$	TOTAL N° SCORES
	ASIGNADO, $X_a$	SCORES,		
	ug/Kg	$ z  \leq 2$		
Bifentrin	20,6	9	75	12
Boscalid	21,0	9	90	10
Carbofenotion	16,4	5	100	5
Clorpirifos Etil	21,6	9	69,2	13
Difenoconazole	36,5	11	84,6	13
Imazalil	23,7	10	83,3	12
Indoxacarb	34,7	7	77,7	9
Pendimetanil	24,1	6	85,7	7

Código Laboratorio	Analito			
	Bifentrin			
	Valor Asignado 20,6 µg/Kg			
	Resultado µg/kg	Recuperación %	LoQ µg/Kg	Z-Score
1	0		10	<b>-4,5</b>
2	21	98	10	0,1
3	35	85	10	<b>2,5</b>
4	17	100	10	-0,6
5	0		10	<b>-4,5</b>
6	20	86	10	-0,1
7	20,5	88,1	10	0,0
8	19	106	10	-0,3
9	21,9	96,8	10	0,2
10	#			#
12	#			#
14	15,7	106	10	-0,9
15	#		10	#
16	15	103	10	-1,0
17	20,7	72	10	0,0

#: No analizado  
Z-score que están fuera de  $|z| > 2$  se encuentran en negro

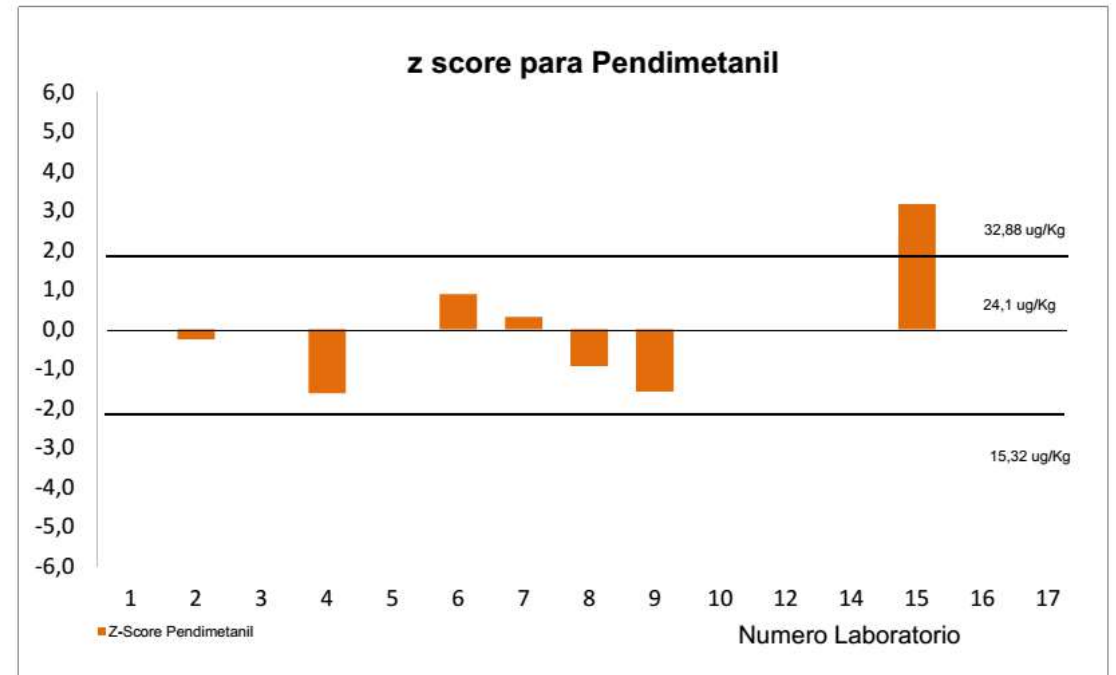
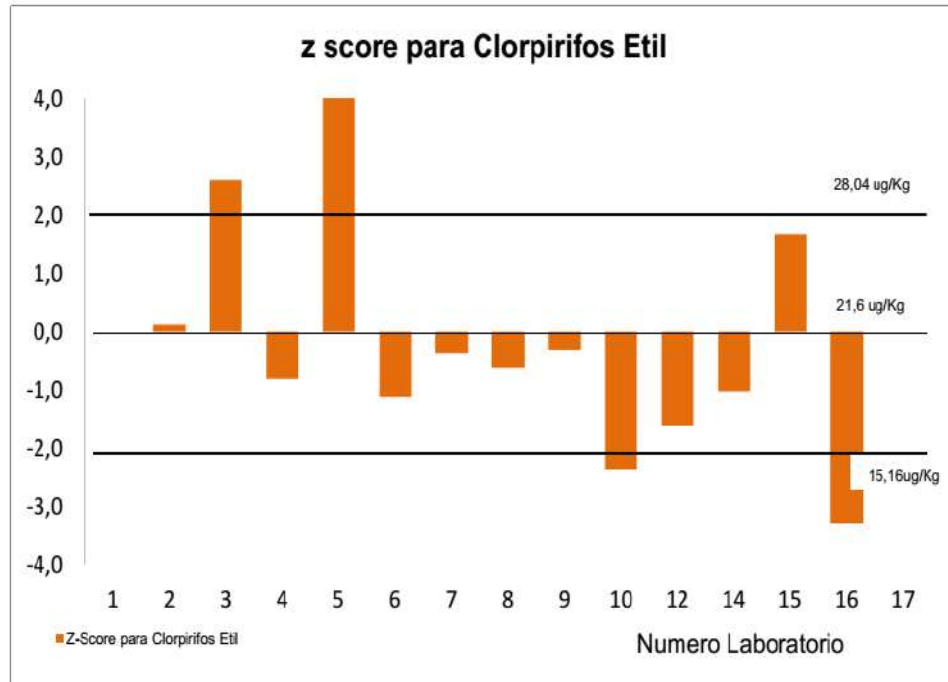
Código Laboratorio	Analito			
	Difenoconazole			
	Valor Asignado 36,5 µg/Kg			
	Resultado µg/kg	Recuperación %	LoQ µg/Kg	Z-Score
1	#			#
2	37	102	10	0,1
3	45	80	10	1,1
4	26	70	10	-1,3
5	44	110	10	0,9
6	62	67	10	<b>3,2</b>
7	44,9	89,2	10	1,0
8	46,8	93	10	1,3
9	32,4	88,4	10	-0,5
10	#			#
12	63,2	120,9	10	<b>3,3</b>
14	33,5	93	10	-0,4
15	45	82	10	1,1
16	23	104	10	-1,7
17	23,6	109,3	10	-1,6

#: No analizado  
Z-score que están fuera de  $|z| > 2$  se encuentran en negro

Código Laboratorio	Analito			
	Carbofenotion			
	Valor Asignado 16,4 µg/Kg			
	Resultado µg/kg	Recuperación %	LoQ µg/Kg	Z-Score
1	#			#
2	17	94	10	0,2
3	#			#
4	#			#
5	#			#
6	18	89	10	0,5
7	16,7	94,7	10	0,1
8	14	100	10	-0,8
9	16,2	94,6	10	-0,1
10	#			#
12	#			#
14	#			#
15	#			#
16	#			#
17	#			#

#: No analizado

Código Laboratorio	Analito			
	Clorpirifos Etil			
	Valor Asignado 21,6 µg/Kg			
	Resultado µg/kg	Recuperación %	LoQ µg/Kg	Z-Score
1	#			#
2	22	105	10	0,1
3	30	80	10	<b>2,6</b>
4	19	120	10	-0,8
5	44	72	10	<b>7,0</b>
6	18	78	10	-1,1
7	20,4	94,9	10	-0,4
8	19,6	101	10	-0,6
9	20,6	84,3	10	-0,3
10	14	85,4	10	<b>-2,4</b>
12	16,4	96,9	10	-1,6
14	18,3	93	10	-1,0
15	27	82	10	1,7
16	11	89	10	<b>-3,3</b>
17	#			#



(3)

**ENSAYO INTER COMPARACION RESIDUOS DE PESTICIDAS**

**PURE MANZANA Julio 2018**

**Organizado: Laboratorio QAA (SAG)**

**Participantes: 17 laboratorios**

De una lista de 64 plaguicidas, el material del ensayo contenía:

AZOXISTROBINA, BIFENTRIN, BROMACILO,  
ROMOPROPILATO, CLORFENVINFOS,  
CLORPIRIFOS ETIL, FENCLORFOS, PARATION  
METIL, PENDIMETANIL Y TRIFLOXISTROBINA.

**Material de ensayo**

Muestra Homogenizado de  
Manzana fortificado : 50 gr.

Muestra Homogenizado de  
Manzana Blanco : 50 gr.

## Laboratorios Participantes (17)

Instituto de Salud Pública, ISP, Ministerio de Salud, Chile.

CEIMIC Chile S.A.

Laboratorio de Servicios Avanzados, Labser.

Agriquem America S.A

Comercial Analab Chile S.A

Eurofins GCL Chile,

Corthorn Quality Chile S.A

Bureau Veritas Chile S.A

Subdepartamento de Química e Inocuidad de los Alimentos, Servicio Agrícola y Ganadero, Chile.

Laboratorio de Residuos de Plaguicidas y Medio Ambiente, Instituto de Investigaciones Agropecuarias, INIA/La Platina, Chile.

Laboratorio Nacional de Salud, Ministerio de Salud Pública y Asistencia Social, **Guatemala**

Laboratorio de Análisis de Plaguicidas, Centro de Investigación en Contaminación Ambiental, CICA, San José, **Costa Rica**.

Laboratorio Veterinario Central, Lavecen, Ministerio de Agricultura, Santo Domingo, **República Dominicana**.

División Análisis y Diagnóstico, Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca, Montevideo, **Uruguay**.

Dirección de Laboratorios, SENAVE, Asunción, **Paraguay**

Unidad de Control de Residuos, Servicio Nacional de Sanidad Agraria, Lima, **Perú**.

Laboratorio de Plaguicidas, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, **Colombia**.

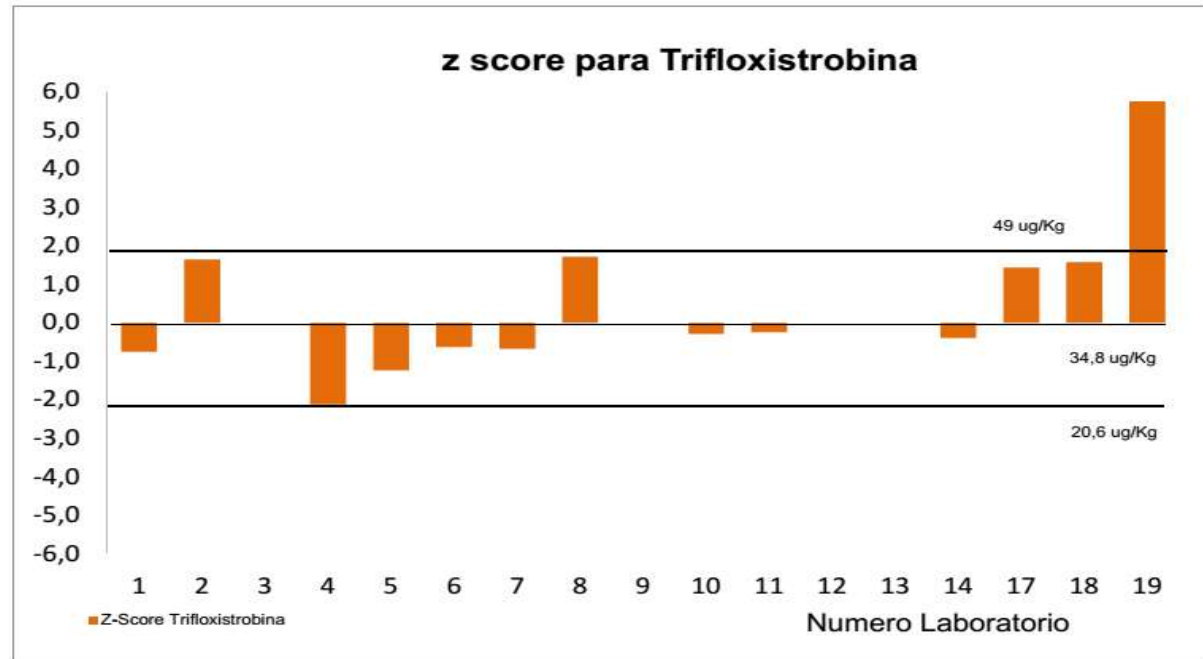
## Resultados

Relación entre resultados satisfactorios/totales.

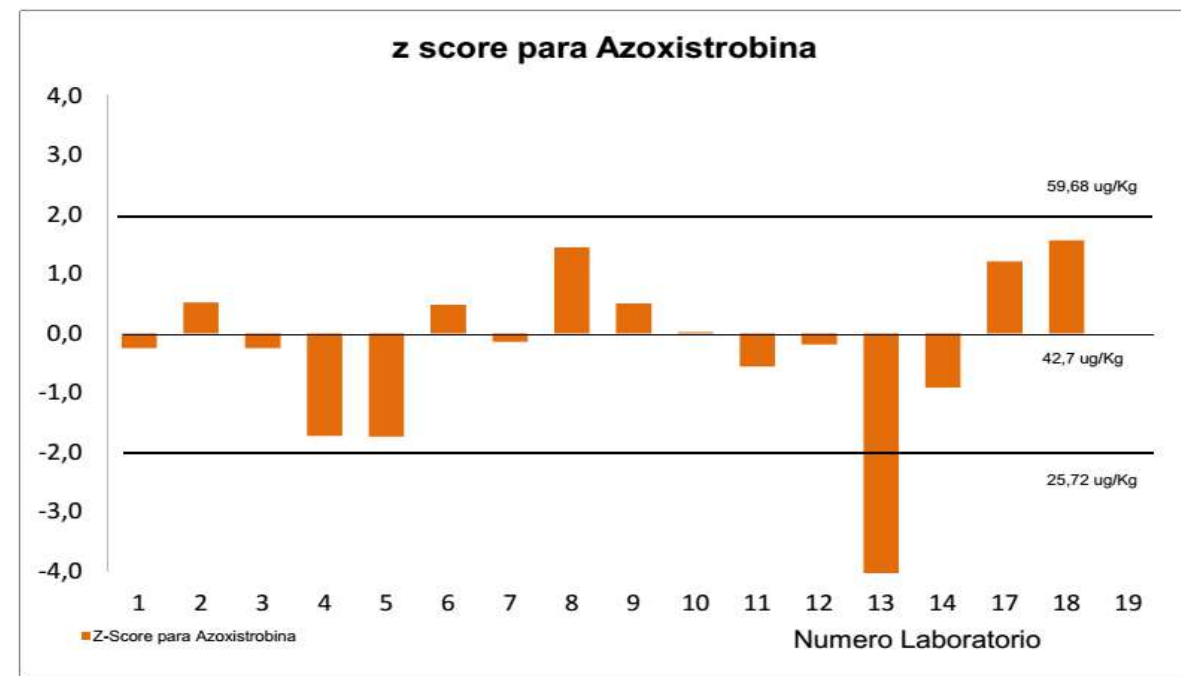
<b>Pesticida</b>	<b>Valor Asignado, xa ug/kg</b>	<b>Nº de SCORES, <math> Z  \leq 2</math></b>	<b>% <math> Z  \leq 2</math></b>	<b>TOTAL Nº SCORES</b>
Azoxistrobina	42,7	15	93,7	16
Bromacilo	39,3	5	62,5	8
Bromopropilato	30,4	8	88,9	9
Clorfenvifos	33,6	9	90,0	10
Clorpirifos Etil	20,2	10	76,9	13
Fenclorfos	32,6	9	100,0	9
Paration Metil	22,7	9	81,8	11
Pendimetanil	26,6	6	54,5	11
Trifloxistrobina	34,8	12	85,7	14

Código Laboratorio	Analito			
	Azoxistrobina			
	Valor Asignado 42,7 µg/Kg			
	Resultado µg/kg	Recuperación %	LoQ µg/Kg	Z-Score
1	40,6	96,2	10	-0,2
2	47,1	101	10	0,5
3	40,6	113,6	15,72	-0,2
4	28,1	90,6	10	-1,7
5	28	114	10	-1,7
6	46,8	112,6	10	0,5
7	41,5	101	10	-0,1
8	55	89	10	1,4
9	47	98,7	12,5	0,5
10	42,9	101,9	4,71	0,0
11	38	110	10	-0,6
12	41,1	99,5	10	-0,2
13	8	80	2,5	<b>-4,1</b>
14	35	94	10	-0,9
17	53	106	10	1,2
18	56	85	10	1,6
19	#			#

#: No analizado  
Z-score que están fuera de  $|z| > 2$  se encuentran en negro



Código Laboratorio	Analito			
	Fenclorfos			
	Valor Asignado 32,6 µg/Kg			
	Resultado µg/kg	Recuperación %	LoQ µg/Kg	Z-Score
1	#			#
2	38	94	10	0,8
3	#			#
4	#			#
5	30	92	10	-0,4
6	23,1	89	10	-1,3
7	#			#
8	40	85	10	1,0
9	#			#
10	#			#
11	30	120	10	-0,4
12	30,7	94,9	10	-0,3
13	#			#
14	27	106	10	-0,8
17	28	81	10	-0,7
18	47	85	10	2,0
19	#			#



(4)  
ENSAYO INTER COMPARACION COPs EN LECHE Agosto 2019  
Organizado: Laboratorio QAA (SAG)  
Participantes: 14 laboratorios  
**(Screening)**

De una lista de 23 Cop`s, el material del ensayo contenía:

ALDRIN, CIS-CLORDANO, DIELDRIN,  
PCB 28 Y PCB 101.

### **Material de ensayo**

Muestral Homogenizado de  
Leche fortificada: 11.7gr  
Muestra Blanco de Leche : 7 gr.



## Resultados

### Relación de detectados e informes recibidos

ANALITO	Valor referencia (spike) ug/Kg	N° Resultados esperados	N° Resultados reportados	
Aldrin	80	9	8	
Cis-clordano	70	9	6	
Dieldrin	40	9	7	
PCB28	60	9	8	
PCB101	50	9	8	

## Laboratorios Participantes

Eurofins GCL Chile,

Laboratorio Farmavet, Facultad de Veterinaria de U de Chile.

Subdepartamento de Química e Inocuidad de los Alimentos, Servicio Agrícola y Ganadero, Chile.

Laboratorio , Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Laboratorio Nacional de Salud, Ministerio de Salud Pública y Asistencia Social, Guatemala

Laboratorio de Análisis de Plaguicidas, Centro de Investigación en Contaminación Ambiental, CICA, San José, Costa Rica.

Laboratorio de Cromatografía, INTI, Buenos Aires Argentina.

Instituto de Innovación en Biotecnología e Industria (IIBI), Santo Domingo, República Dominicana.

Grupo de Análisis de Compuestos Traza/Facultad de Química, Universidad de la Republica, Montevideo, Uruguay.

Instituto Tecnológico de Toluca, Toluca, México.

UNALAB-SENASAG, Bolivia. \* (sin resultados)

Agencia de Regulación y Control Fito y Zoonosanitario/Laboratorio de Contaminantes de Productos Agrícolas, Ecuador.

CEMIT, Asunción, Paraguay

Laboratorio de Plaguicidas, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

## REFERENCIAS:

1. ISO 13528:2005 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Beuth Verlag, Berlin, Germany.
2. ISO/IEC International Standard 17043:2010: Conformity assessment-General requirements for proficiency testing. Geneva, Switzerland.
3. Fearn, T. and M. Thompson, 2001, A New Test for 'Sufficient homogeneity', *Analyst*, 126, 1414-1417.
4. Thompson M., 2000, Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, 125, 385-386.
5. Foods of Plant origin: Determination of Pesticide residues using GC-MS and/or LC- MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE-QuEChERS method. prEN 15662:2007 (E)
6. Estimación y expresión de la incertidumbre de la medición en análisis químicos (NMKL, n°5,2009).