A photograph of laboratory glassware including Erlenmeyer flasks and graduated cylinders. Some contain a blue liquid, while others contain an orange liquid. The background is a soft-focus laboratory setting.

# **RING TEST**

## **DISOLUCIONES PATRÓN**

### **CERTIFICADAS**



El uso de disoluciones estándar certificadas permite ahorrar **tiempo** y **trabajo** de laboratorio. Sin embargo, no hay suficiente evidencia acerca de la **calidad** de estas disoluciones.

	2018
<b>Empresas</b>	4
<b>Compuestos</b>	30
<b>Análisis</b>	LC
<b>Laboratorios</b>	7



- En algunos casos, los compuestos podrían no tener la **concentración certificada**.
- Algunas empresas carecían de conocimientos sobre las **incompatibilidades** de ciertos compuestos.

# LABORATORIOS PARTICIPANTES 2020

**European Union Reference Laboratory for Pesticide Residues in Fruits and Vegetables (EURL-FV)**, Almería, Spain.

**Dr. Andrija Štampar. Department of Environmental Protection and Health Ecology- Zagreb**, Croatia.

**National Center for Technology and Food Safety (CNTA)**, San Adrián-Navarra, Spain.

**APPA Bolzano. Laboratory for analysis and chromatography**, Bolzano, Italy.

**SGS Cambridge Ltd.**, Cambridge, United Kingdom.

**Analytica Alimentaria GmbH**, Almería, Spain.

**General Chemical State Laboratory (GCSL)**, Athens, Greece.

**Czech Agriculture and Food Inspection Authority (CAFIA)**, Praha, Czech Republic.

**LOVAP NV**, Geel, Belgium.

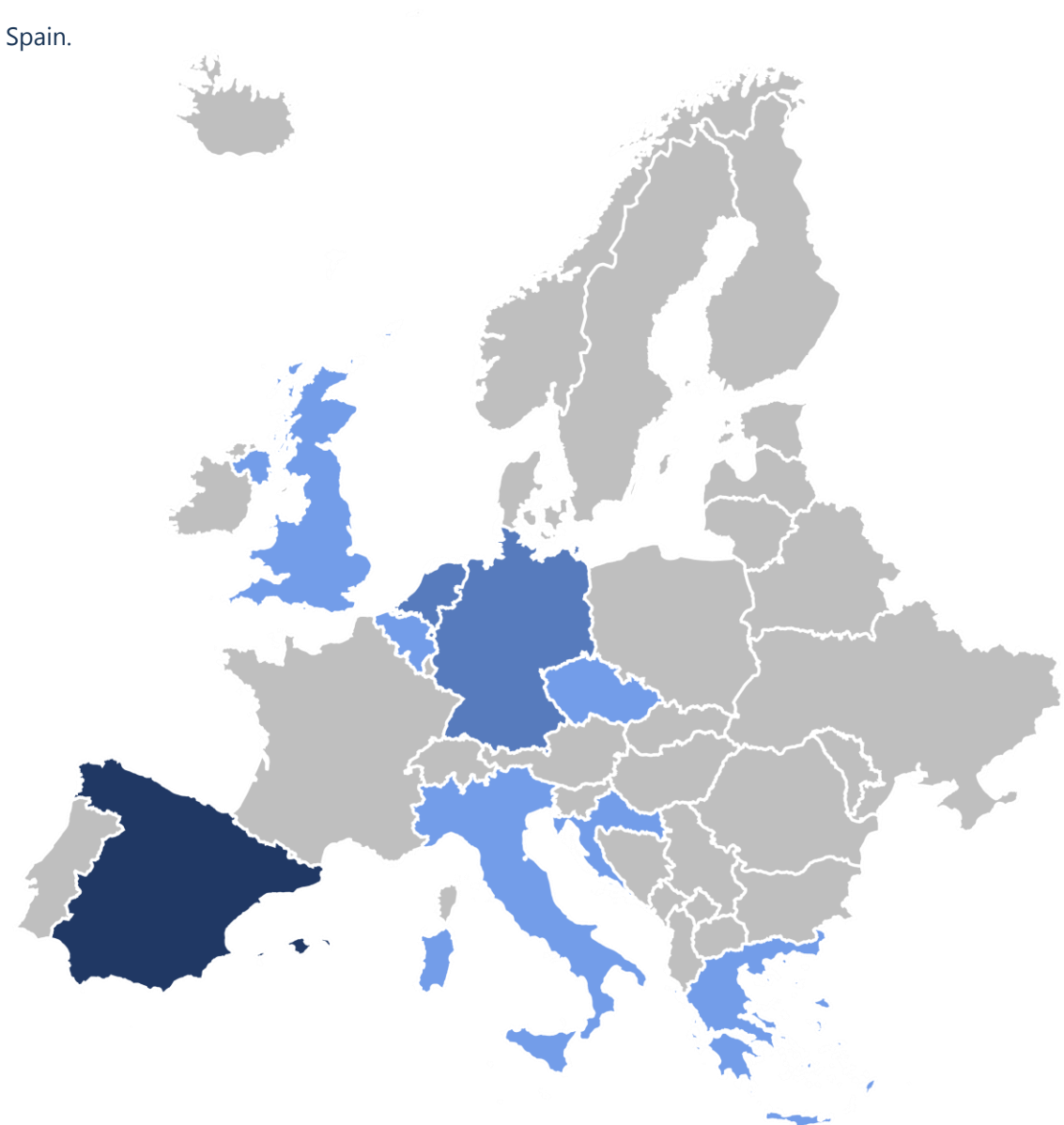
**Lower Saxony State Office for Consumer Protection and Food Safety (LAVES)**, Oldenburg, Germany.

**Laboratorio Arbitral Agroalimentario**, Madrid, Spain.

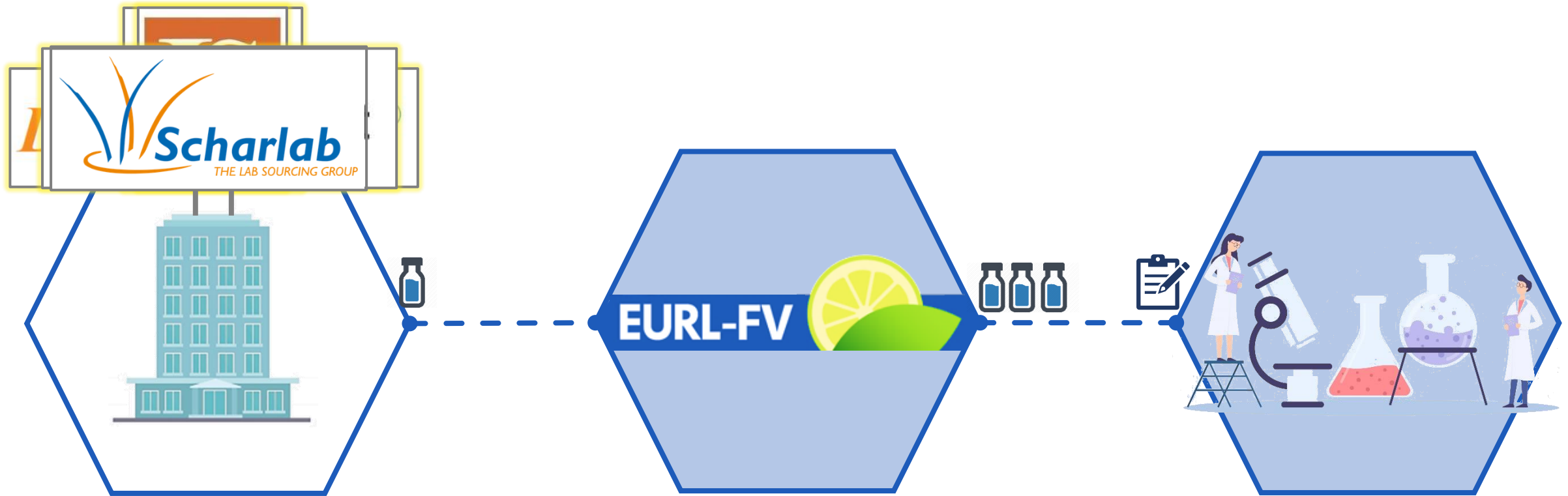
**Groen Agro Control**, Delft, the Netherlands.

**Chemical and Veterinary Investigation Office Rhein-Ruhr-Wupper (CVUA RRW)**, Krefeld, Germany.

**Wageningen Food Safety Research (WFSR)**, Wageningen, the Netherlands.



# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Preparación de disoluciones  
(50 mg/L)

Envío al EURL-FV

Dilución a 1 mg/L (AcN)

Almacenamiento (-20 °C)

Envío a los participantes  
(1 mL) en hielo seco

Dilución a 50 µg/L

Análisis por LC y GC  
(quintuplicado)

Resultados reportados  
en una plantilla de Excel



# TRATAMIENTO DE DATOS

## **Intra-laboratorio**

---

Garantizar la fiabilidad de los resultados comunicados por cada uno de los participantes

**5 réplicas (análisis)**

## **Inter-laboratorio**

Proporcionar resultados definitivos que sean coherentes entre todos los participantes

**14 resultados (laboratorios)**

	Areas (exportadas del software de cuantificación)									
	Patrón del laboratorio					Disolución B				
	R1	R2	R3	R4	R5	R1	R2	R3	R4	R5
<b>2,4-D</b>	8073	7519	7672	7820	8704	8075	7862	8377	8675	8481
<b>Acephate</b>	313357	305159	323844	328891	325426	317420	328007	333993	356539	362791
<b>Acetamiprid</b>	1823733	1893659	1903062	1993550	1928996	1940780	1873882	1980256	1986971	2023855
<b>Acrinathrin</b>	727690	776590	688001	730780	806883	594270	684756	580062	619887	621258
<b>Aldicarb</b>	9964	10670	9971	10456	10762	11546	11848	13056	12481	12867
<b>Ametoctradin</b>	764514	854038	934316	855843	973748	917249	887672	963529	1045174	954716
<b>Azinphos-methyl</b>	158467	154968	162895	163034	171152	158088	163264	152852	185664	173270
<b>Azoxystrobin</b>	491697	417126	397735	401530	397222	491010	502814	427218	441674	433871
<b>Bifenthrin</b>	5690524	5819287	4861241	5304726	5411631	5378311	5576756	4933031	5148518	5362151
<b>Bitertanol</b>	44095	44839	38043	40787	44654	40045	42999	46444	46648	49254

**RSD < 15 %**

Respuesta media OK

**RSD 15 - 25 %**

Hasta 1 resultado atípico eliminado. Si RSD sigue 15-25 %: resultado sospechoso

**RSD > 25 %**

Respuesta media no suficientemente consistente. Resultado eliminado

# TRATAMIENTO DE DATOS INTRA-LABORATORIO

	Áreas (exportadas del software de cuantificación)										Control de calidad			
	Patrón del laboratorio					Disolución B					Patrón Lab		Disolución B	
	R1	R2	R3	R4	R5	R1	R2	R3	R4	R5	Media	RSD (%)	Media	RSD (%)
<b>2,4-D</b>	8073	7519	7672	7820	8704	8075	7862	8377	8675	8481	7958	6	8294	4
<b>Acephate</b>	313357	305159	323844	328891	325426	317420	328007	333993	356539	362791	319335	3	339750	6
<b>Acetamiprid</b>	1823733	1893659	1903062	1993550	1928996	1940780	1873882	1980256	1986971	2023855	1908600	3	1961149	3
<b>Acrinathrin</b>	727690	776590	688001	730780	806883	594270	684756	580062	619887	621258	745989	6	620047	6
<b>Aldicarb</b>	9964	10670	9971	10456	10762	11546	11848	13056	12481	12867	10365	4	12360	5
<b>Ametoctradin</b>	764514	854038	934316	855843	973748	917249	887672	963529	1045174	954716	876492	9	953668	6
<b>Azinphos-methyl</b>	158467	154968	162895	163034	171152	158088	163264	152852	185664	173270	162103	4	166628	8
<b>Azoxystrobin</b>	<b>491697</b>	<b>417126</b>	<b>397735</b>	<b>401530</b>	<b>397222</b>	491010	502814	427218	441674	433871	<b>421062</b>	<b>17</b>	459317	8
<b>Bifenthrin</b>	5690524	5819287	4861241	5304726	5411631	5378311	5576756	4933031	5148518	5362151	5417482	7	5279753	5
<b>Bitertanol</b>	44095	44839	38043	40787	44654	40045	42999	46444	46648	49254	42484	7	45078	8

# TRATAMIENTO DE DATOS INTRA-LABORATORIO

	Areas (exportadas del software de cuantificación)										Control de calidad			
	Patrón del laboratorio					Disolución B					Patrón Lab		Disolución B	
	R1	R2	R3	R4	R5	R1	R2	R3	R4	R5	Media	RSD (%)	Media	RSD (%)
<b>2,4-D</b>	8073	7519	7672	7820	8704	8075	7862	8377	8675	8481	7958	6	8294	4
<b>Acephate</b>	313357	305159	323844	328891	325426	317420	328007	333993	356539	362791	319335	3	339750	6
<b>Acetamiprid</b>	1823733	1893659	1903062	1993550	1928996	1940780	1873882	1980256	1986971	2023855	1908600	3	1961149	3
<b>Acrinathrin</b>	727690	776590	688001	730780	806883	594270	684756	580062	619887	621258	745989	6	620047	6
<b>Aldicarb</b>	9964	10670	9971	10456	10762	11546	11848	13056	12481	12867	10365	4	12360	5
<b>Ametoctradin</b>	764514	854038	934316	855843	973748	917249	887672	963529	1045174	954716	876492	9	953668	6
<b>Azinphos-methyl</b>	158467	154968	162895	163034	171152	158088	163264	152852	185664	173270	162103	4	166628	8
<b>Azoxystrobin</b>	<b>491697</b>	<b>417126</b>	<b>397735</b>	<b>401530</b>	<b>397222</b>	491010	502814	427218	441674	433871	<b>421062</b>	<b>17</b>	459317	8
<b>Bifenthrin</b>	5690524	5819287	4861241	5304726	5411631	5378311	5576756	4933031	5148518	5362151	5417482	7	5279753	5
<b>Bitertanol</b>	44095	44839	38043	40787	44654	40045	42999	46444	46648	49254	42484	7	45078	8



# TRATAMIENTO DE DATOS INTRA-LABORATORIO

	Áreas (exportadas del software de cuantificación)										Control de calidad			
	Patrón del laboratorio					Disolución B					Patrón Lab		Disolución B	
	R1	R2	R3	R4	R5	R1	R2	R3	R4	R5	Media	RSD (%)	Media	RSD (%)
<b>2,4-D</b>	8073	7519	7672	7820	8704	8075	7862	8377	8675	8481	7958	6	8294	4
<b>Acephate</b>	313357	305159	323844	328891	325426	317420	328007	333993	356539	362791	319335	3	339750	6
<b>Acetamiprid</b>	1823733	1893659	1903062	1993550	1928996	1940780	1873882	1980256	1986971	2023855	1908600	3	1961149	3
<b>Acrinathrin</b>	727690	776590	688001	730780	806883	594270	684756	580062	619887	621258	745989	6	620047	6
<b>Aldicarb</b>	9964	10670	9971	10456	10762	11546	11848	13056	12481	12867	10365	4	12360	5
<b>Ametoctradin</b>	764514	854038	934316	855843	973748	917249	887672	963529	1045174	954716	876492	9	953668	6
<b>Azinphos-methyl</b>	158467	154968	162895	163034	171152	158088	163264	152852	185664	173270	162103	4	166628	8
<b>Azoxystrobin</b>		<b>417126</b>	<b>397735</b>	<b>401530</b>	<b>397222</b>	491010	502814	427218	441674	433871	<b>403403</b>	<b>2</b>	459317	8
<b>Bifenthrin</b>	5690524	5819287	4861241	5304726	5411631	5378311	5576756	4933031	5148518	5362151	5417482	7	5279753	5
<b>Bitertanol</b>	44095	44839	38043	40787	44654	40045	42999	46444	46648	49254	42484	7	45078	8

# TRATAMIENTO DE DATOS INTRA-LABORATORIO

	Areas (exportadas del software de cuantificación)										Control de calidad				Conc. calc
	Patrón del laboratorio					Disolución B					Patrón Lab		Disolución B		Disolución B
	R1	R2	R3	R4	R5	R1	R2	R3	R4	R5	Media	RSD (%)	Media	RSD (%)	
<b>2,4-D</b>	8073	7519	7672	7820	8704	8075	7862	8377	8675	8481	7958	6	8294	4	<b>52</b>
<b>Acephate</b>	313357	305159	323844	328891	325426	317420	328007	333993	356539	362791	319335	3	339750	6	<b>53</b>
<b>Acetamiprid</b>	1823733	1893659	1903062	1993550	1928996	1940780	1873882	1980256	1986971	2023855	1908600	3	1961149	3	<b>51</b>
<b>Acrinathrin</b>	727690	776590	688001	730780	806883	594270	684756	580062	619887	621258	745989	6	620047	6	<b>42</b>
<b>Aldicarb</b>	9964	10670	9971	10456	10762	11546	11848	13056	12481	12867	10365	4	12360	5	<b>60</b>
<b>Ametoctradin</b>	764514	854038	934316	855843	973748	917249	887672	963529	1045174	954716	876492	9	953668	6	<b>54</b>
<b>Azinphos-methyl</b>	158467	154968	162895	163034	171152	158088	163264	152852	185664	173270	162103	4	166628	8	<b>51</b>
<b>Azoxystrobin</b>		417126	397735	401530	397222	491010	502814	427218	441674	433871	403403	2	459317	8	<b>56</b>
<b>Bifenthrin</b>	5690524	5819287	4861241	5304726	5411631	5378311	5576756	4933031	5148518	5362151	5417482	7	5279753	5	<b>49</b>
<b>Bitertanol</b>	44095	44839	38043	40787	44654	40045	42999	46444	46648	49254	42484	7	45078	8	<b>53</b>

## Disolución E

Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>Boscalid</b>	47	43	42	45	45	50	49	51	40	51	53	58	50	47
<b>Bromopropylate</b>	47	43	51	39	38	51	50	51	35	38	38	53	50	49
<b>Bupirimate</b>	60	55	53	46	40	62	54	55	45	58	61	70	58	59
<b>Buprofezin</b>	33	48	51	51	38	54	46	37	41	54	46	57	48	51
<b>Carbaryl</b>	50	43	53	50	42	63	61	54	45	52	51	52	57	50
<b>Carbofuran</b>	32	45	50	52	75	59	53	48	42	48	34	46	57	49
<b>Chlorantranilprole</b>	59	46	49	49	43	49	47	91	40	48	45	50	49	49
<b>Chlorpropham</b>	41	38	45	37	25	43	45	42	42	43	41	49	43	47
<b>Chlorpyrifos</b>	48	53	55	52	32	57	54	56	43	53	54	62	53	58
<b>Chlorpyrifos-methyl</b>	42	52	54	47	33	57	56	56	47	53	44	63	56	57

**RSD ≤ 20 %**

Concentración media  
OK

 Sospechoso

**RSD > 20 %**

Hasta 2 resultados eliminados  
(+ resultado sospechoso fuera  
del rango)

## Disolución E

Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Conc.Media	RSD
<b>Boscalid</b>	47	43	42	45	45	50	49	51	40	51	53	58	50	47	48	10
<b>Bromopropylate</b>	47	43	51	39	38	51	50	51	35	38	38	53	50	49	45	14
<b>Bupirimate</b>	60	55	53	46	40	62	54	55	45	58	61	70	58	59	55	14
<b>Buprofezin</b>	33	48	51	51	38	54	46	37	41	54	46	57	48	51	47	15
<b>Carbaryl</b>	50	43	53	50	42	63	61	54	45	52	51	52	57	50	52	11
<b>Carbofuran</b>	32	45	50	52	75	59	53	48	42	48	34	46	57	49	48	23
<b>Chlorantraniliprole</b>	59	46	49	49	43	49	47	91	40	48	45	50	49	49	51	24
<b>Chlorpropham</b>	41	38	45	37	25	43	45	42	42	43	41	49	43	47	42	14
<b>Chlorpyrifos</b>	48	53	55	52	32	57	54	56	43	53	54	62	53	58	52	14
<b>Chlorpyrifos-methyl</b>	42	52	54	47	33	57	56	56	47	53	44	63	56	57	51	15

**RSD ≤ 20 %**

Concentración media  
OK

 Sospechoso

**RSD > 20 %**

Hasta 2 resultados eliminados  
(+ resultado sospechoso fuera  
del rango)

## Disolución E

Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Conc.Media	RSD
<b>Boscalid</b>	47	43	42	45	45	50	49	51	40	51	53	58	50	47	48	10
<b>Bromopropylate</b>	47	43	51	39	38	51	50	51	35	38	38	53	50	49	45	14
<b>Bupirimate</b>	60	55	53	46	40	62	54	55	45	58	61	70	58	59	55	14
<b>Buprofezin</b>	33	48	51	51	38	54	46	37	41	54	46	57	48	51	47	15
<b>Carbaryl</b>	50	43	53	50	42	63	61	54	45	52	51	52	57	50	52	11
<b>Carbofuran</b>		45	50	52		59	53	48	42	48		46	57	49	48 -> <b>49</b>	23 -> <b>13</b>
<b>Chlorantraniliprole</b>	59	46	49	49	43	49	47		40	48	45	50	49	49	51 -> <b>48</b>	24 -> <b>10</b>
<b>Chlorpropham</b>	41	38	45	37	25	43	45	42	42	43	41	49	43	47	42	14
<b>Chlorpyrifos</b>	48	53	55	52	32	57	54	56	43	53	54	62	53	58	52	14
<b>Chlorpyrifos-methyl</b>	42	52	54	47	33	57	56	56	47	53	44	63	56	57	51	15

**RSD ≤ 20 %**

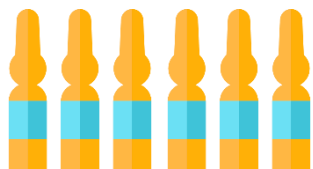
Concentración media  
OK

 Sospechoso

**RSD > 20 %**

Hasta 2 resultados eliminados  
(+ resultado sospechoso fuera  
del rango)

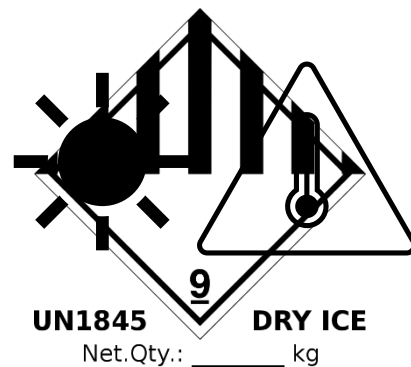
# PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES



**8 a 15** sub-mezclas  
(comerciales o a medida)

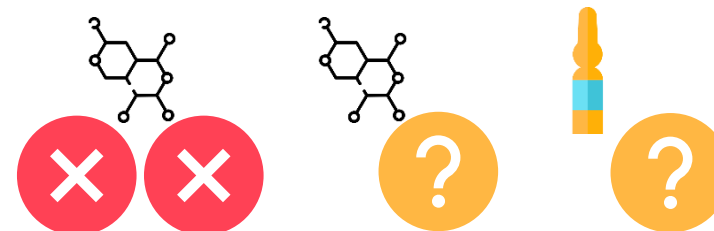


**1 a 3** meses



En algunos casos, se  
enviaron a **temperatura  
ambiente**

Solicitar siempre el listado de contenidos  
cuando pida un gran número de compuestos.



- Compuestos **duplicados**
- Compuestos **desaparecidos**
- Sub-mezclas **desaparecidas**

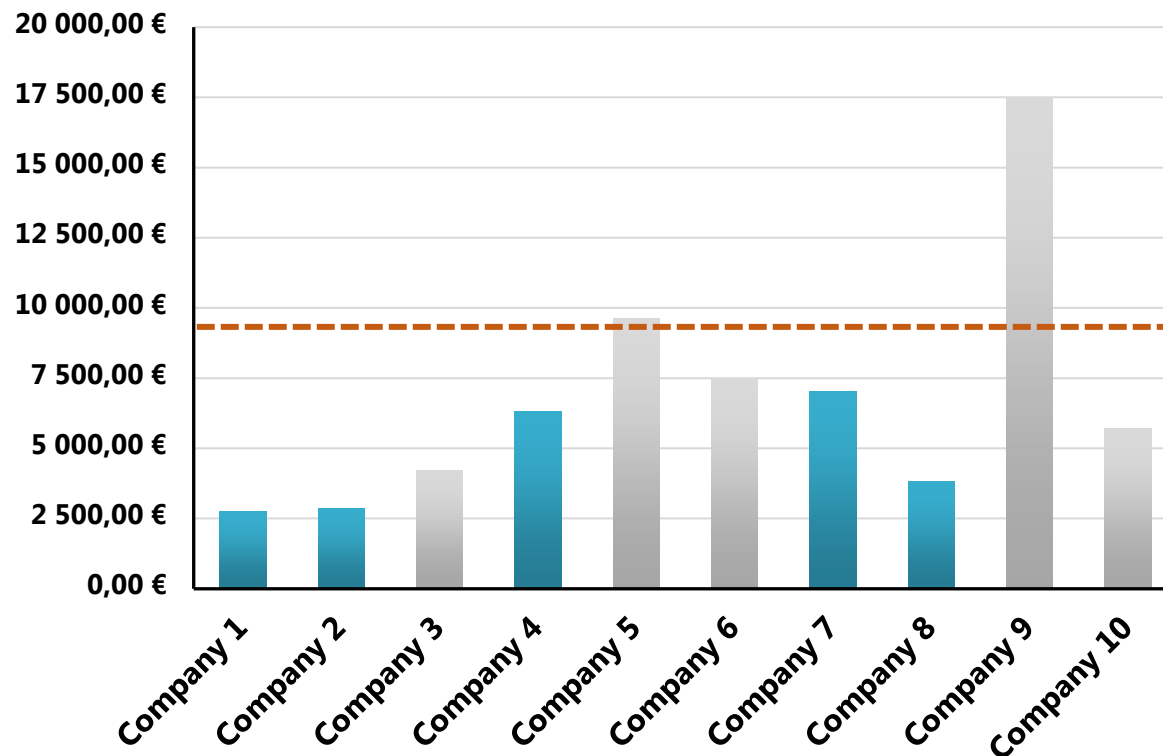
# EVALUACIÓN FINANCIERA


Media **6 721 €**

Max **17 474 €**

**6x**

Min **2 764 €**

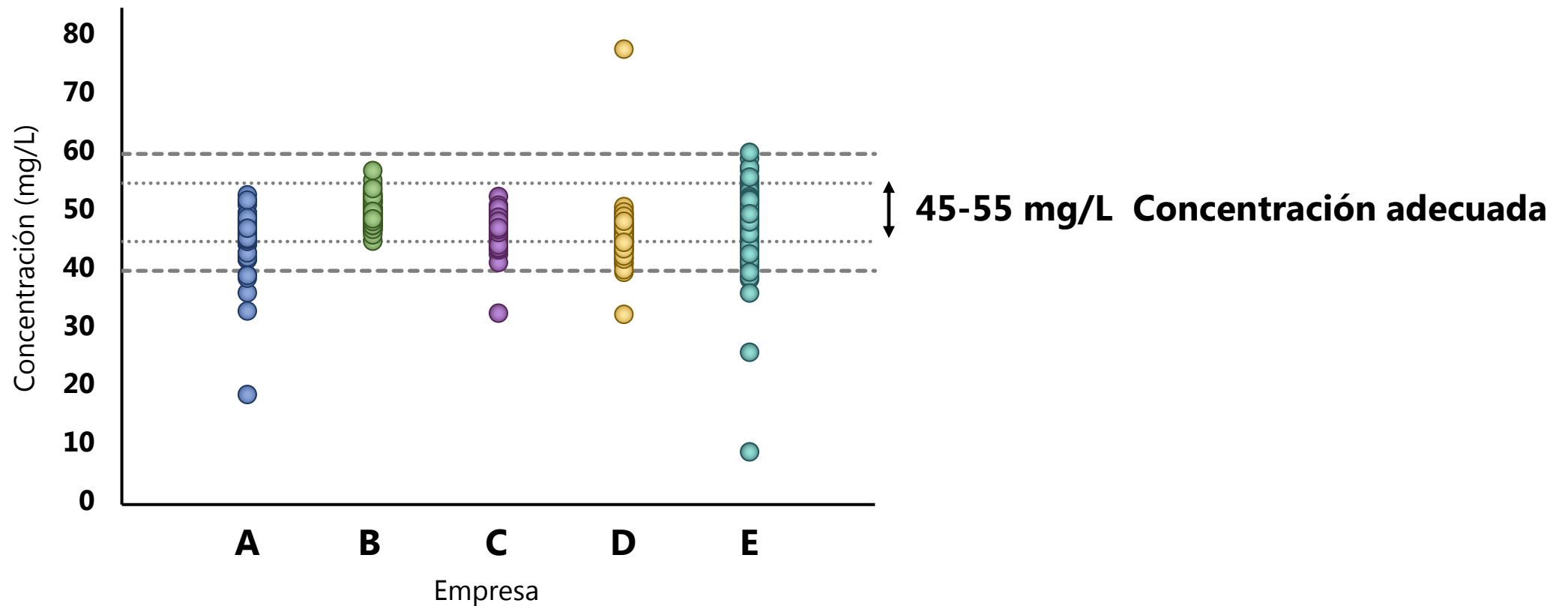


 Seleccionadas para el Ring Test

**Patrones individuales**  
**9 235 €**

# EVALUACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

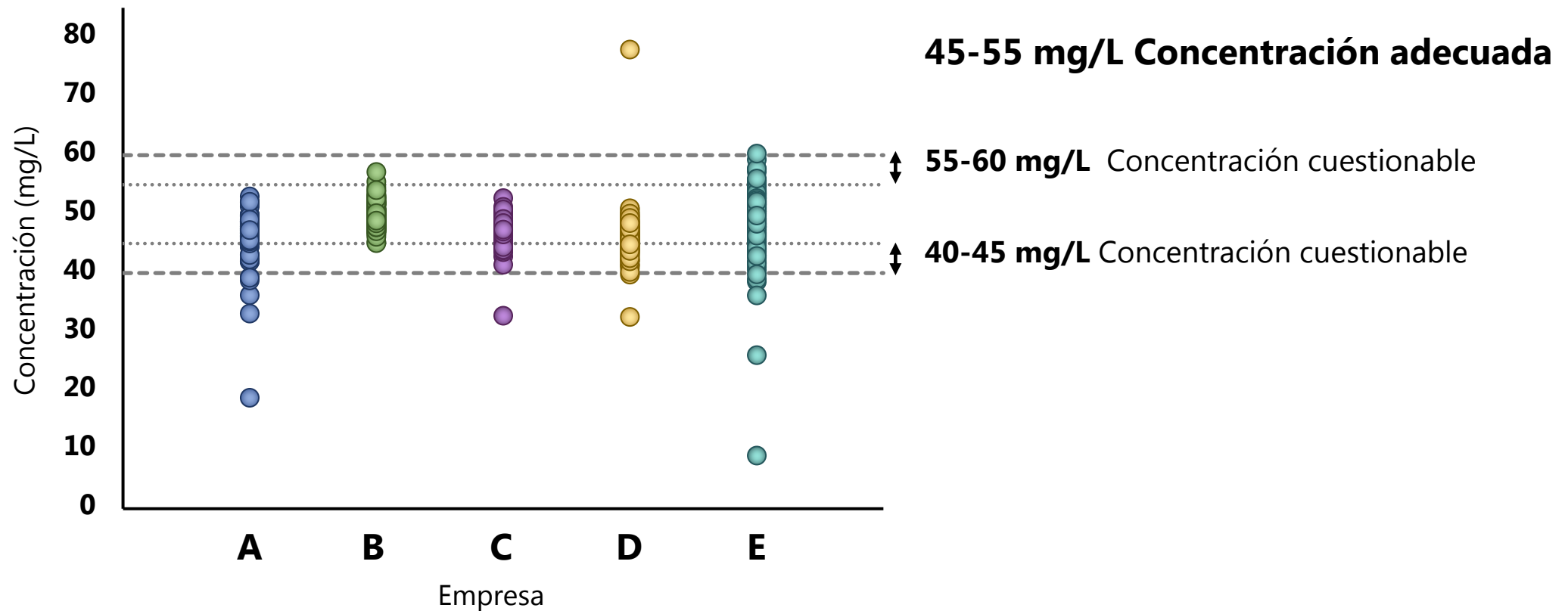
RSD Inter-laboratorio  $\leq 20\%$





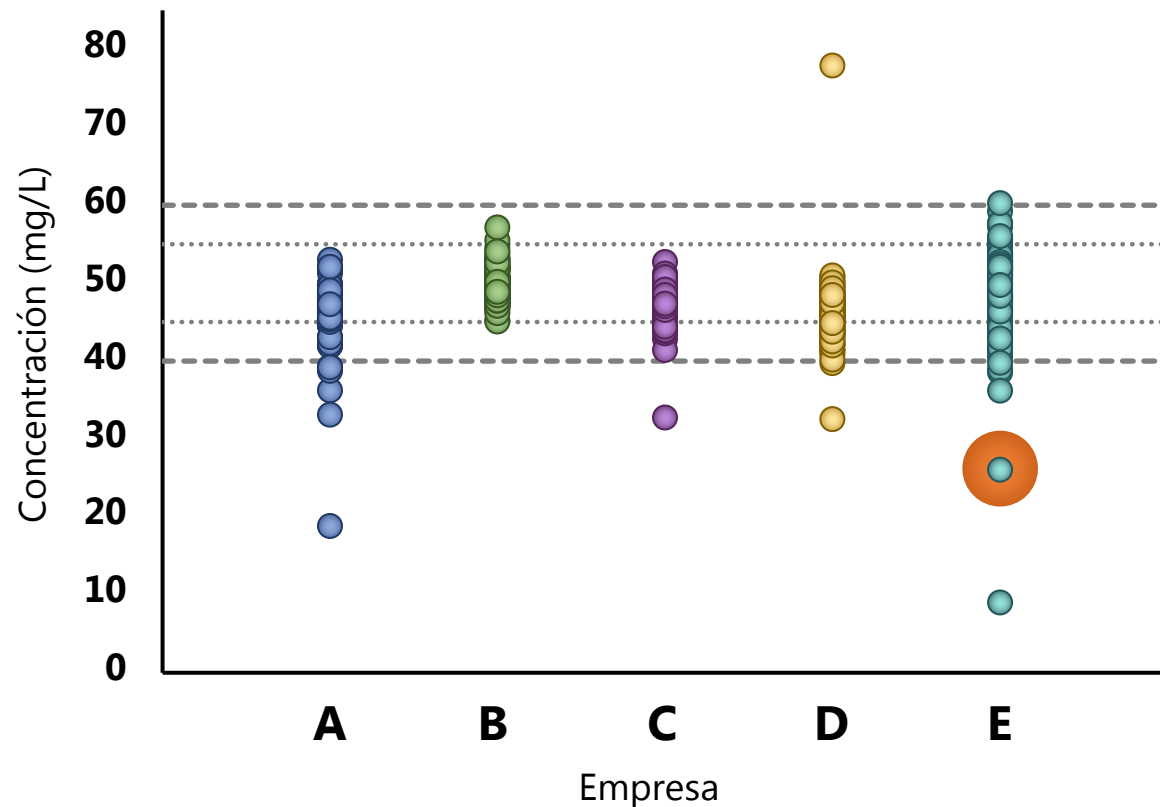
# EVALUACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

RSD Inter-laboratorio  $\leq 20\%$



# EVALUACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

RSD Inter-laboratorio  $\leq 20\%$



55-60 mg/L Concentración cuestionable

45-55 mg/L **Concentración adecuada**

40-45 mg/L Concentración cuestionable

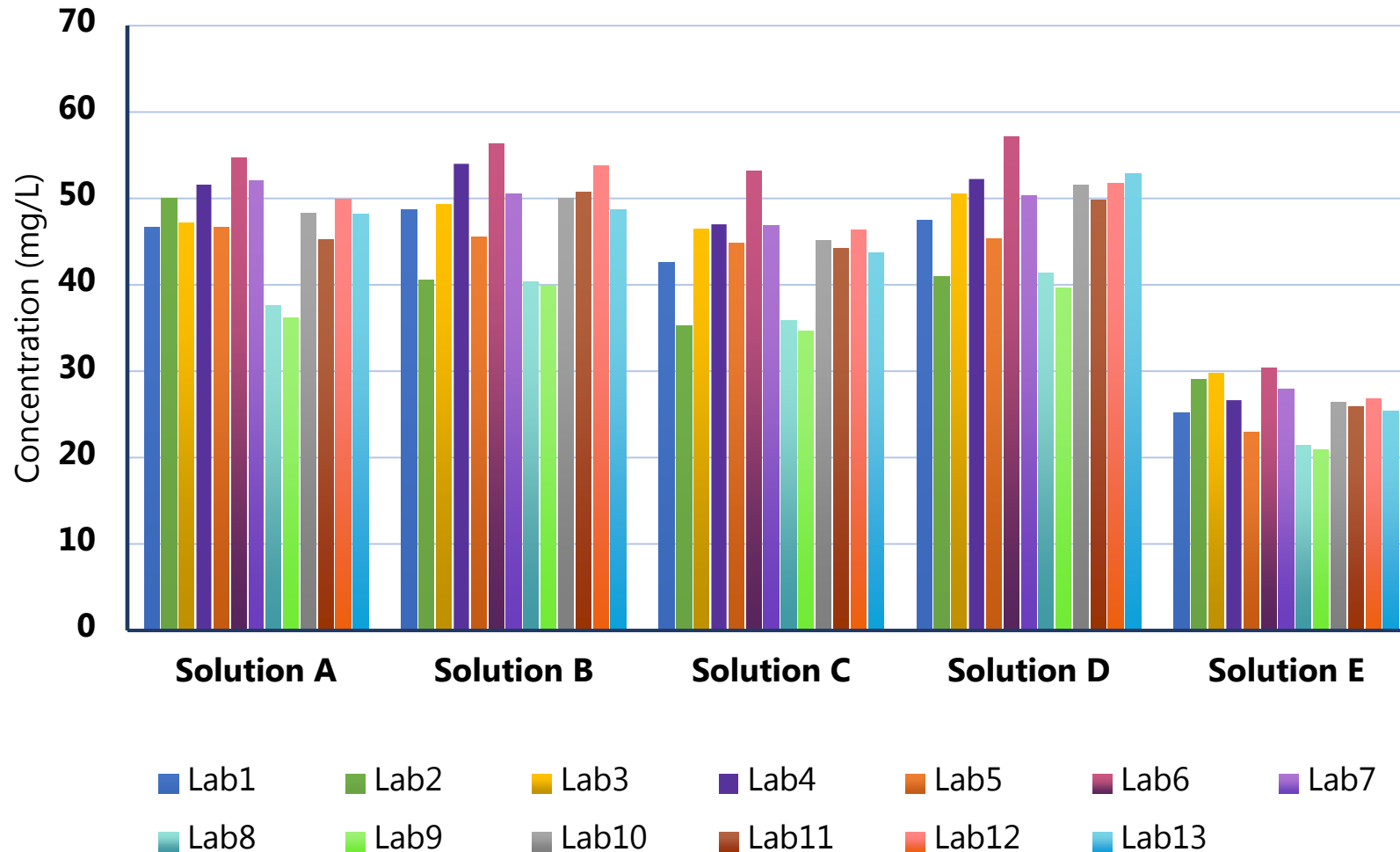
En las disoluciones **A** and **E** se observó una **alta dispersión** de los resultados

Compuestos a una concentración **adecuada**  
**78 – 99 %**

Compuestos a una conc. **adecuada/cuestionable**  
**95 – 100 %**

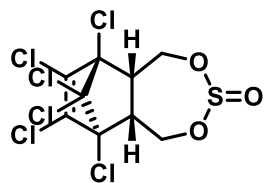
# CONCENTRACIONES INACEPTABLES

## Fenpropidin



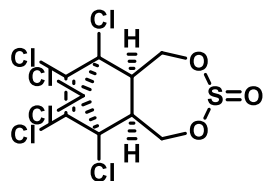
Dis.	Nombre std	Conc. Media (mg/L)
<b>A</b>	Ametoctradin	<b>36</b> (29-43)
	Methamidophos	<b>39</b> (31-42)
	Oxamyl	<b>39</b> (32-43)
	Parathion-methyl	<b>33</b> (27-38)
	Propamocarb	<b>39</b> (34-46)
	Spirodiclofen	<b>19</b> (15-23)
<b>C</b>	Ametoctradin	<b>33</b> (26-42)
<b>D</b>	Deltamethrin	<b>78</b> (57-90)
	Tetraconazole	<b>33</b> (24-38)
<b>E</b>	Dichlorvos	<b>9</b> (7-13)
	Dieldrin	<b>39</b> (32-49)
	Fenpropidin	<b>26</b> (21-30)
	Fenpropimorph	<b>39</b> (31-44)
	Triadimefon	<b>36</b> (24-44)

# CASO ESPECIAL: ENDOSULFÁN



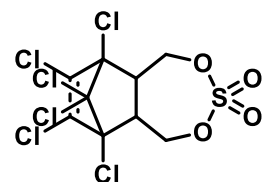
$\alpha$ -endosulfán

959-98-8



$\beta$ -endosulfán

33213-65-9



Endosulfán sulfato

1031-07-8

**115-29-7**

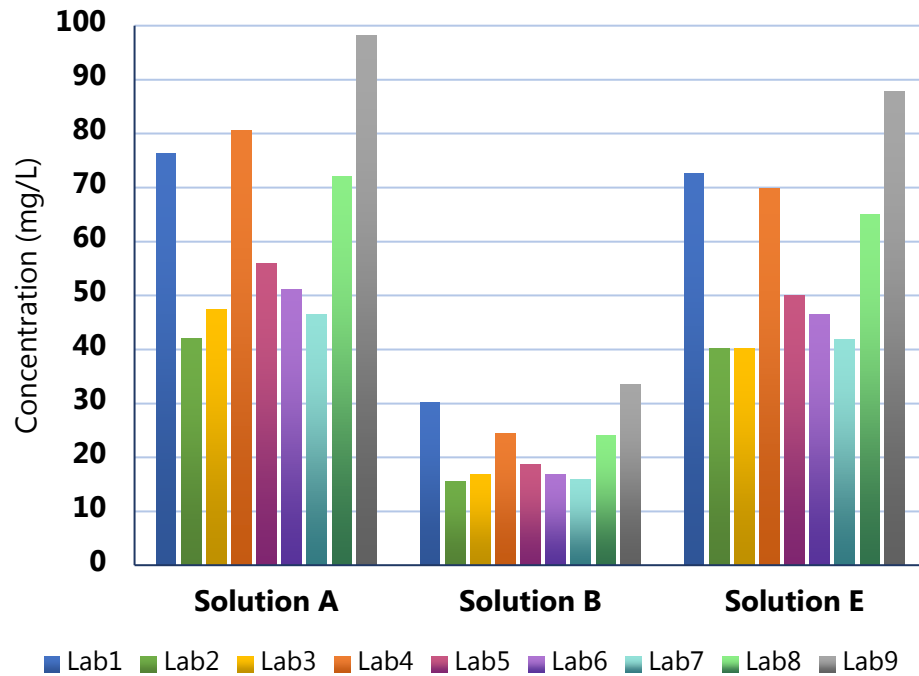


Endosulfán (suma de isómeros alfa- y beta y endosulfán-sulfato expresado como endosulfán)

Concentraciones medias comunicadas por los laboratorios (mg/L)

Compuesto	A	B	C	D	E
	Conc. (mg/L)	Conc. (mg/L)	Conc. (mg/L)	Conc. (mg/L)	Conc. (mg/L)
$\alpha$ -endosulfán	29	25	<b>44</b>	35	25
$\beta$ -endosulfán	12	17	<b>46</b>	9	25
<b>Endosulfán (sum)</b>	<b>41</b>	<b>43</b>	<b>90</b>	<b>43</b>	<b>50</b>

# CASO ESPECIAL : FORMETANATO



Concentración y RSD inter-laboratorio del formeteanato

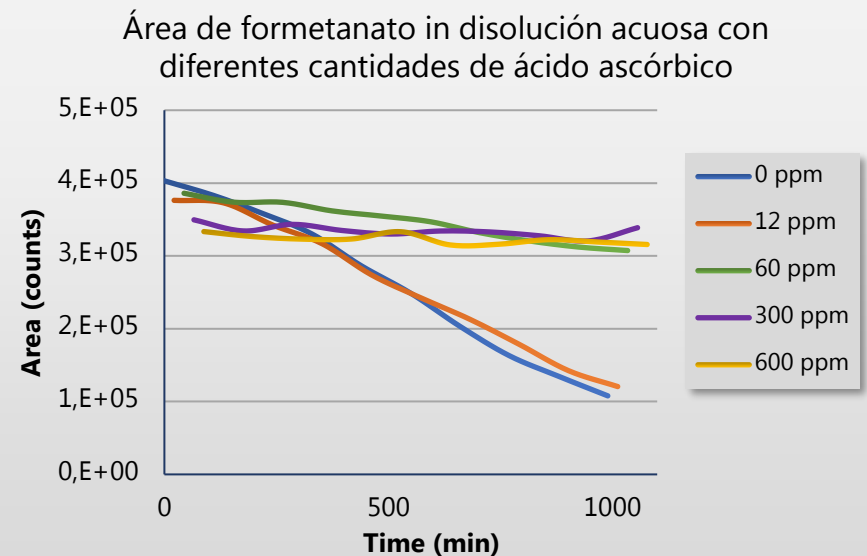
Compuesto	A		B		E	
	Conc.	RSD (%)	Conc.	RSD (%)	Conc.	RSD (%)
Formeteanato	63	30	22	31	57	30

**3 empresas**  
proporcionaron  
formeteanato

**9 laboratorios**  
analizaron formeteanato



- a) Baja **solubilidad**  
en disolventes  
orgánicos
- b) Presencia del  
**anión cloruro**
- c) Degradación  
**(oxidación)** en  
disolución acuosa



Se ha observado una **mejora considerable** en las disoluciones aportadas por las empresas: el porcentaje de resultados inaceptables disminuyó en comparación con el Ring Test anterior.

## Sin embargo...

Solamente **1 empresa** proporcionó concentraciones aceptables/cuestionables para todos los compuestos. El resto de compañías produjo disoluciones con **hasta 5 % de concentraciones no aceptables** (desviación mayor del 20 % con respecto al valor certificado).

Es esencial que los laboratorios apliquen **controles internos** eficaces de las disoluciones estándar certificadas antes de su uso.

Durante la comunicación con las empresas, los laboratorios deben comprobar las **listas de contenidos** antes de aceptar el presupuesto.



*EURL-FV Team*

**GRACIAS**  
**POR VUESTRA ATENCIÓN**

