



INTI Instituto Nacional de
Tecnología Industrial

Premio Nacional a la Calidad 1999
Organismo Certificado ISO 9002

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL

**INFORME FINAL DEL ENSAYO
INTERLABORATORIO**

Composición de Acidos Grasos

2003

Av. Gral. Paz y Av. de los Constituyentes - Miguelete
C.C. 157 (1650) San Martín - Prov. de Buenos Aires - Argentina
Programa de Metrología Química tel-fax 4713 - 5311 - INTI Lácteos tel-fax 4754 - 4068

LISTA DE PARTICIPANTES

FOOD CONTROL S.A.

Santiago del Estero 1154
Ciudad de Buenos Aires

INTA – EEA Rafaela

Ruta 34 – km 227
Rafaela, Santa Fe

INTI – Cereales y oleaginosas

Parque Tecnológico Miguelete, Edif. 40
San Martín, Buenos Aires

INTI - Carnes

Parque Tecnológico Miguelete, Edif. 47
San Martín, Buenos Aires

INTI - Lácteos

Parque Tecnológico Miguelete – Edif. 5
San Martín, Buenos Aires

Laboratorio Biomédico Dr. Rapela S.A.

Ramón Falcón 2534
Ciudad de Buenos Aires

SANCOR COOPERATIVAS UNIDAS LTDA.

Tte. General Ricchieri 15
Sunchales, Santa Fe, Argentina.

1. INTRODUCCION

Debido a las exigencias del mercado se requiere cada vez con más frecuencia que los laboratorios puedan mostrar una evaluación de la calidad de sus servicios.

Uno de los requerimientos de los sistemas de calidad es la demostración de la competencia técnica mediante la participación en ensayos interlaboratorio, ya que esto permite controlar sus resultados y evaluar los métodos de ensayo.

En este contexto hemos querido ofrecer un ejercicio de intercomparación para el análisis de composición de ácidos grasos, ya que se trata de un parámetro relevante para determinar la calidad de los productos lácteos.

La organización y evaluación de este estudio fue realizada por:

Lic. Patricia Gatti
Lic. M. Alejandra Rodríguez
Tca. Cintia Giraudo
Dra. Celia Puglisi
Lic. Liliana Castro

2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1. Preparación de muestras

Se enviaron tres muestras de 100 g cada una conteniendo leche en polvo.

Se prepararon las muestras partiendo de un lote inicial de aproximadamente 25 kg de leche en polvo comercial previamente homogeneizado. Se envasaron 40 muestras en recipientes plásticos.

Se numeraron los envases de acuerdo con la secuencia de llenado a fin de poder descartar posibles fallas inadvertidas de homogeneidad entre las mismas.

Se tomaron muestras al azar para determinar la estabilidad y la homogeneidad de las mismas.

2.2. Homogeneidad

Se determinó la homogeneidad de las muestras analizando el 12,5% del lote preparado, obteniéndose valores satisfactorios de acuerdo con las variaciones asociadas a la repetibilidad del método de medición.

2.3. Estabilidad

La estabilidad se analizó sobre el 10% de las muestras, determinándose que eran estables por un período superior al de la realización de este ensayo.

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

Los resultados tal como fueron informados por los participantes pueden observarse en la Tabla 1.

Los desvíos respecto de los valores medios interlaboratorio se muestran en la Tabla 3.

Tabla 1
Datos enviados por los participantes

	Analito (g/100 g)	Muestra n° 16		Muestra n° 22		Muestra n° 36	
		Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2
Lab 1	Ac. Cáprilico	1,37	1,44	1,34	1,35	1,32	1,30
	Ac. Cáprico	3,15	3,34	3,27	3,18	3,13	2,97
	Ac. Laurico	3,52	3,73	3,63	3,64	3,58	3,43
	Ac. Mirístico	11,26	11,80	11,76	11,84	11,56	11,37
	Ac. Esteárico	10,90	10,59	11,05	11,21	11,27	11,45
	Ac. Oleico	27,19	26,46	26,38	26,31	26,91	27,15
	Lab 2	Analito (g/100 g)	Muestra n° 12		Muestra n° 24		Muestra n° 39
		Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2
Ac. Cáprilico		1,4	1,3	1,5	1,5	1,2	1,2
Ac. Cáprico		3,1	3,0	3,1	3,4	2,7	2,6
Ac. Laurico		3,4	3,4	3,4	3,4	3,0	3,0
Ac. Mirístico		10,8	10,8	10,2	10,7	10,1	10,1
Ac. Esteárico		10,9	10,7	10,9	10,6	11,2	11,5
Ac. Oleico	24,3	23,9	24,2	23,7	24,9	25,5	
Lab 3	Analito (g/100 g)	Muestra n° 17		Muestra n° 27		Muestra n° 34	
		Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2
	Ac. Cáprilico	1,07	1,07	1,08	1,10	1,06	1,05
	Ac. Cáprico	2,53	2,55	2,58	2,58	2,53	2,53
	Ac. Laurico	3,12	3,17	3,18	3,17	3,11	3,13
	Ac. Mirístico	10,79	10,99	10,99	10,92	10,69	10,84
	Ac. Esteárico	13,10	13,06	13,10	13,12	13,50	13,33
Ac. Oleico	25,55	25,80	25,72	25,65	25,45	25,64	
Lab 4	Analito (g/100 g)	Muestra n° 5		Muestra n° 15		Muestra n° 25	
		Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2
	Ac. Cáprilico	1,24	1,22	1,19	1,14	1,18	1,16
	Ac. Cáprico	2,83	2,79	2,7	2,64	2,69	2,68
	Ac. Laurico	3,28	3,25	3,14	3,08	3,14	3,17
	Ac. Mirístico	10,76	10,55	10,43	10,31	10,49	10,55
	Ac. Esteárico	10,81	10,88	11,04	11,16	10,96	10,97
Ac. Oleico	19,17	19,15	19,37	19,57	19,43	19,31	

Tabla 1 (Continuación)
Datos enviados por los participantes

	Analito (g/100 g)	Muestra n° 14		Muestra n° 28		Muestra n° 33	
		Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2
Lab 5	Ac. Cáprilico	0,93	0,965	0,945	0,965	0,965	0,94
	Ac. Cáprico	2,41	2,435	2,36	2,475	2,47	2,47
	Ac. Laurico	3,135	3,065	3,065	3,12	3,125	3,19
	Ac. Mirístico	10,885	10,64	10,725	10,76	10,67	10,91
	Ac. Esteárico	11,765	11,525	11,48	11,45	11,565	11,48
	Ac. Oleico	24,12	25,105	24,665	24,67	24,845	24,785
	Analito (g/100 g)	Muestra n° 7		Muestra n° 18		Muestra n° 28	
		Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2
Lab 6	Ac. Cáprilico	0,98	1,24	1,68	1,39	1,02	1,27
	Ac. Cáprico	2,34	2,84	3,45	3,12	2,52	2,87
	Ac. Laurico	2,99	3,41	3,58	3,49	3,18	3,36
	Ac. Mirístico	11,13	11,55	11,0	11,32	11,33	11,34
	Ac. Esteárico	12,34	11,67	10,77	11,32	11,88	11,7
	Ac. Oleico	24,09	22,88	23,69	22,51	23,89	23,0
	Analito (g/100 g)	Muestra n° 9		Muestra n° 29		Muestra n° 38	
		Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2	Dato 1	Dato 2
Lab 7	Ac. Cáprilico	0,66	0,78	0,74	0,89	0,52	0,49
	Ac. Cáprico	3,0	3,4	3,3	3,2	2,7	2,6
	Ac. Laurico	4,3	4,7	4,6	4,3	4,2	4,0
	Ac. Mirístico	17	18	18	17	15	16
	Ac. Esteárico	25	24	24	25	25	25
	Ac. Oleico	51	49	49	51	50	51

4. TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

Los datos se sometieron a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 2. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 2.

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama del anexo 1.

Este procedimiento permitió seleccionar los datos estadísticamente aceptables, a partir de los cuales se calculó el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio.

El resumen de los resultados obtenidos se encuentra en la siguiente tabla.

	Valor medio interlab.	Desviación estándar interlab. (s _L)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (s _L relativa %)
Ac. Cáprilico (g/100g)	1,12	0,23	20,5
Ac. Cáprico (g/100g)	2,82	0,23	8,2
Ac. Laurico (g/100g)	3,27	0,16	4,9
Ac. Mirístico (g/100g)	11,0	0,42	3,8
Ac. Esteárico (g/100g)	11,56	0,83	7,2
Ac. Oleico (g/100g)	24,03	2,56	10,7

En la Tabla 3, pueden verse los desvíos del promedio de los resultados de cada laboratorio respecto del valor medio interlaboratorio.

Tabla 2
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° part	Ac. Cáprilico (g/100 g)				Ac. Cáprico (g/100 g)				Ac. Laurico (g/100 g)			
	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T
1	1,41	1,35	1,31		3,25	3,23	3,05		3,63	3,64	3,51	
2	1,35	1,50	1,20		3,05	3,25	2,65		3,40	3,40	3,00	
3	1,07	1,09	1,06		2,54	2,58	2,53		3,15	3,18	3,12	
4	1,23	1,17	1,17		2,81	2,67	2,69		3,27	3,11	3,16	
5	0,95	0,96	0,95		2,42	2,42	2,47		3,10	3,09	3,16	
6	1,11	1,54	1,15		2,59	3,29	2,70		3,20	3,54	3,27	
7	0,72	0,82	0,51		3,20	3,25	2,65		4,50	4,45	4,10	G

n° part	Ac. Mirístico (g/100 g)				Ac. Esteárico (g/100 g)				Ac. Oleico (g/100 g)			
	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T
1	11,53	11,80	11,47		10,75	11,13	11,36		26,83	26,35	27,03	
2	10,80	10,45	10,10	C	10,80	10,75	11,35		24,10	23,95	25,20	
3	10,89	10,96	10,77		13,08	13,11	13,42		25,68	25,69	25,55	
4	10,66	10,37	10,52		10,85	11,10	10,97		19,16	19,47	19,37	
5	10,76	10,74	10,79		11,65	11,47	11,52		24,61	24,67	24,82	
6	11,34	11,16	11,34		12,01	11,05	11,79		23,49	23,10	23,45	
7	17,50	17,50	15,50	C	24,50	24,50	25,00	G	50,00	50,00	50,50	G

T: resultado del tratamiento estadístico.

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs.

< 3: laboratorio que envió menos de 3 datos.

I: laboratorio eliminado en el examen preliminar de los datos.

Tabla 3
Desvío respecto del valor medio interlaboratorio

n° part.	Ac. Cáprilico		Ac. Cáprico		Ac. Laurico	
	v. medio (g/100 g)	% desvío v.m.interlab	v. medio (g/100 g)	% desvío v.m.interlab	v. medio (g/100 g)	% desvío v.m.interlab
1	1,35	20,5	3,17	12,4	3,59	9,8
2	1,35	20,5	2,98	5,7	3,27	0,0
3	1,07	-4,5	2,55	-9,6	3,15	-3,7
4	1,19	6,2	2,72	-3,5	3,18	-2,8
5	0,95	-15,2	2,44	-13,5	3,12	-4,6
6	1,26	12,5	2,86	1,4	3,33	1,8
7	0,68	-39,3	3,03	7,4	4,35	33,0

n° part.	Ac. Mirístico		Ac. Esteárico		Ac. Oleico	
	v. medio (g/100 g)	% desvío v.m.interlab	v. medio (g/100 g)	% desvío v.m.interlab	v. medio (g/100 g)	% desvío v.m.interlab
1	11,60	5,5	11,08	-4,2	26,73	11,2
2	10,45	-5,0	10,97	-5,1	24,42	1,6
3	10,87	-1,2	13,20	14,2	25,63	6,7
4	10,51	-4,5	10,97	-5,1	19,33	-19,6
5	10,76	-2,2	11,54	-0,2	24,70	2,8
6	11,28	2,5	11,61	0,4	23,34	-2,9
7	16,83	53,0	24,67	113,4	50,17	108,8

5. EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

5.1. Definición del parámetro z

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuan apartado está ese dato del valor asignado o del valor de la referencia, es decir: x_i - valor ref. (ref. 2 y 5).

Muchos esquemas de evaluación de datos utilizan la relación entre esta diferencia y el valor del desvío estándar para comparar los resultados.

El valor del desvío estándar que se utiliza puede ser fijado a priori por acuerdo de los participantes en base a expectativas de desempeño. También puede ser estimado a partir de los resultados del interlaboratorio luego de eliminar los datos inconsistentes o fijarlo en base a métodos robustos para cada combinación de analito, material y ejercicio.

Cuando un sistema analítico se encuentra en condiciones de control estadístico, z debiera presentar prácticamente una distribución normal, con un valor medio de cero y un desvío estándar unitario. En estas condiciones, un valor de $|z| > 3$ sería muy raro de encontrar en tal sistema e indica un resultado no satisfactorio, mientras que la mayoría de los resultados debieran tener valores tales que $|z| < 2$.

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

$|z| \leq 2$ satisfactorio $2 < |z| < 3$ cuestionable $|z| \geq 3$ no satisfactorio

Se define el parámetro “z” de la siguiente manera:

$$z = (x_{1/2} - x_{\text{ref}}) / s_L$$

Donde: x_{ref} = mejor estimador de la concentración del analito, en este caso el valor nominal.

$$x_{1/2} = \text{promedio para cada laboratorio} = \sum x_i / r$$

x_i = valor informado para cada replicado

r = número de replicados informados (3 replicados)

El valor de la desviación estándar s_L , es el estimador de la reproducibilidad entre laboratorios.

Los valores del parámetro z obtenidos en el presente ejercicio pueden apreciarse en la Tabla 4 y en los gráficos 1 al 6.

Tabla 4
Parámetro z

n° part.	Ac. Cáprilico		Ac. Cáprico		Ac. Laurico	
	v. medio (g/100 g)	z	v. medio (g/100 g)	z	v. medio (g/100 g)	z
1	1,4	1,0	3,2	1,5	3,6	2,0
2	1,4	1,0	3,0	0,7	3,3	0,0
3	1,1	-0,2	2,6	-1,2	3,1	-0,8
4	1,2	0,3	2,7	-0,4	3,2	-0,6
5	1,0	-0,7	2,4	-1,7	3,1	-1,0
6	1,3	0,6	2,9	0,2	3,3	0,4
7	0,7	-1,9	3,0	0,9	4,4	6,8

n° part.	Ac. Mirístico		Ac. Esteárico		Ac. Oleico	
	v. medio (g/100 g)	z	v. medio (g/100 g)	z	v. medio (g/100 g)	z
1	11,6	1,4	11,1	-0,6	26,7	1,1
2	10,5	-1,3	11,0	-0,7	24,4	0,2
3	10,9	-0,3	13,2	2,0	25,6	0,6
4	10,5	-1,2	11,0	-0,7	19,3	-1,8
5	10,8	-0,6	11,5	0,0	24,7	0,3
6	11,3	0,7	11,6	0,1	23,3	-0,3
7	16,8	13,9	24,7	15,8	50,2	10,2

Gráfico 1
Parámetro z - Acido caprílico

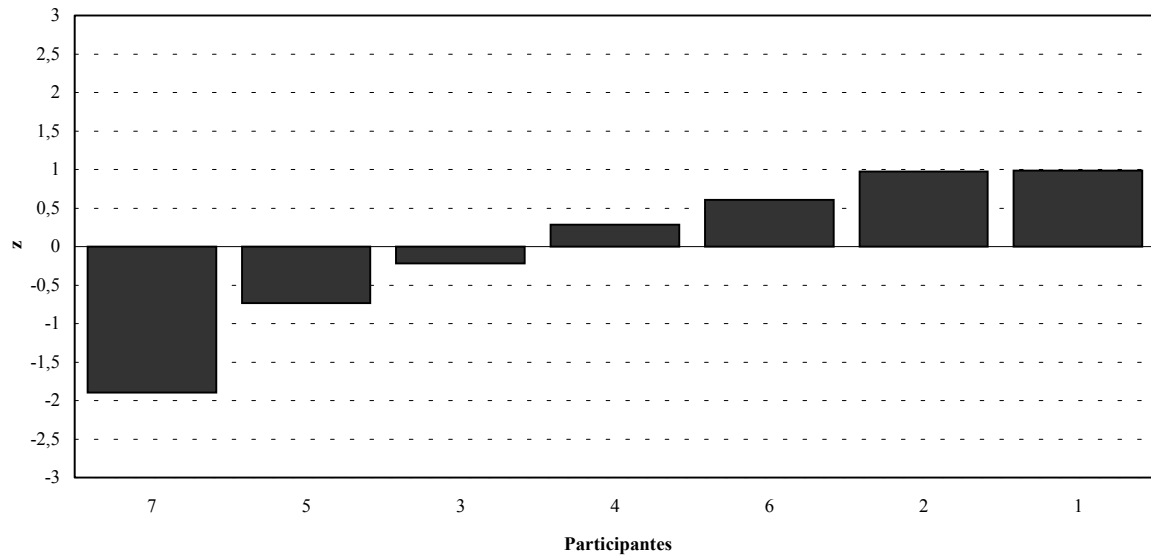


Gráfico 2
Parámetro z - Acido cáprico

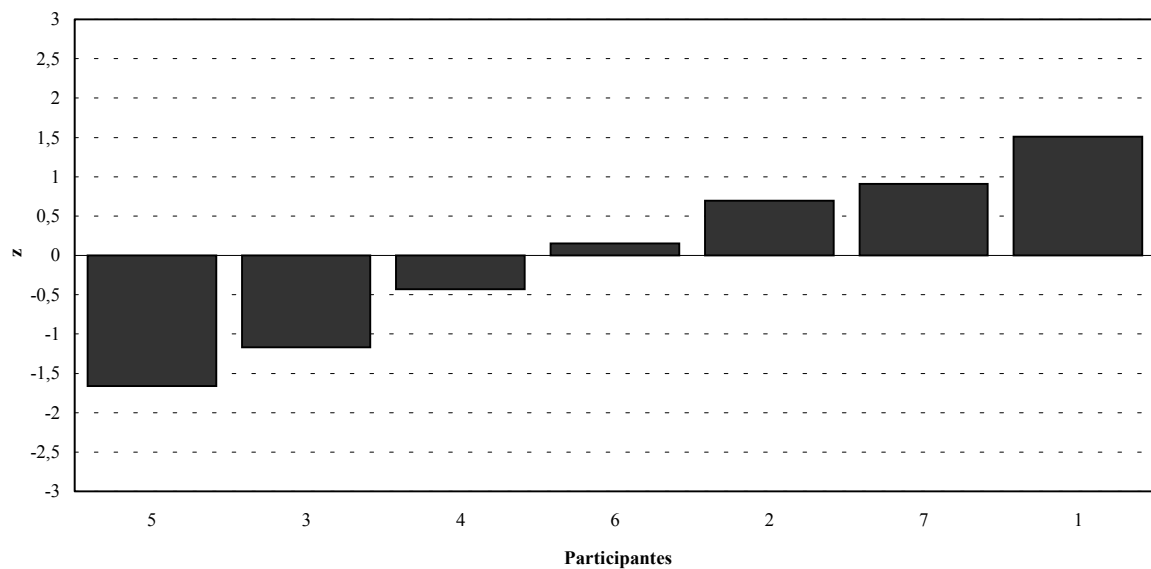
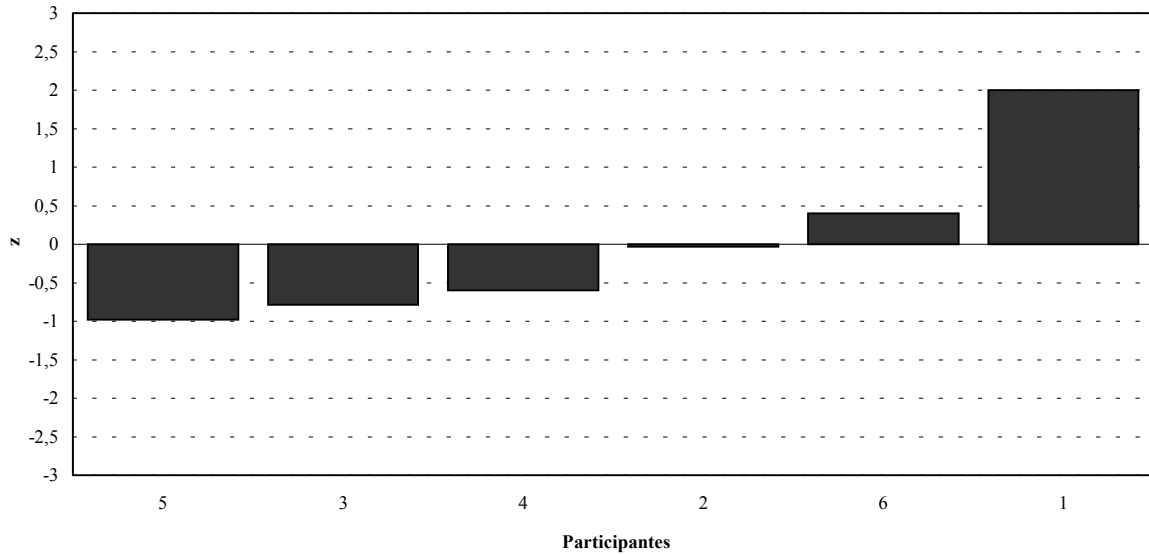


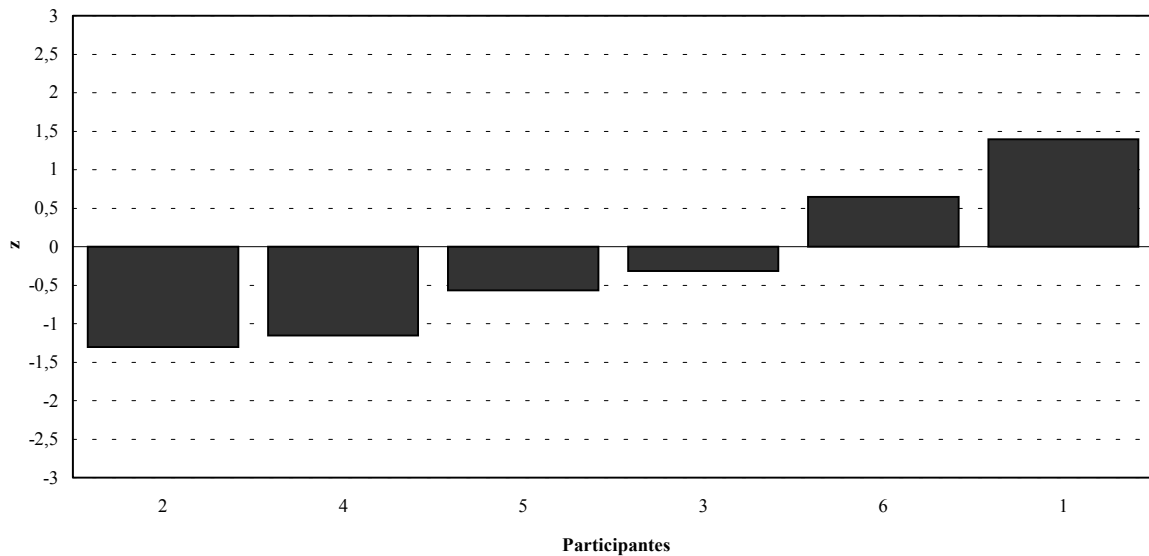
Gráfico 3
Parámetro z - Acido laurico



Participante cuyo valor excede el ámbito del gráfico

Participante	z
7	6,8

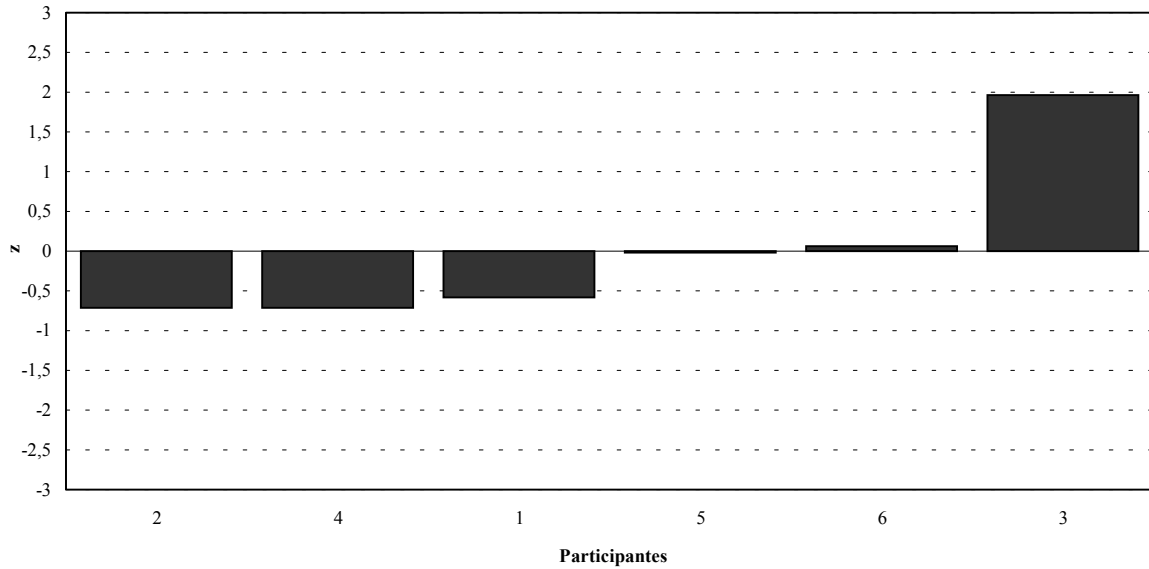
Gráfico 4
Parámetro z - Acido mirístico



Participante cuyo valor excede el ámbito del gráfico

Participante	z
7	13,7

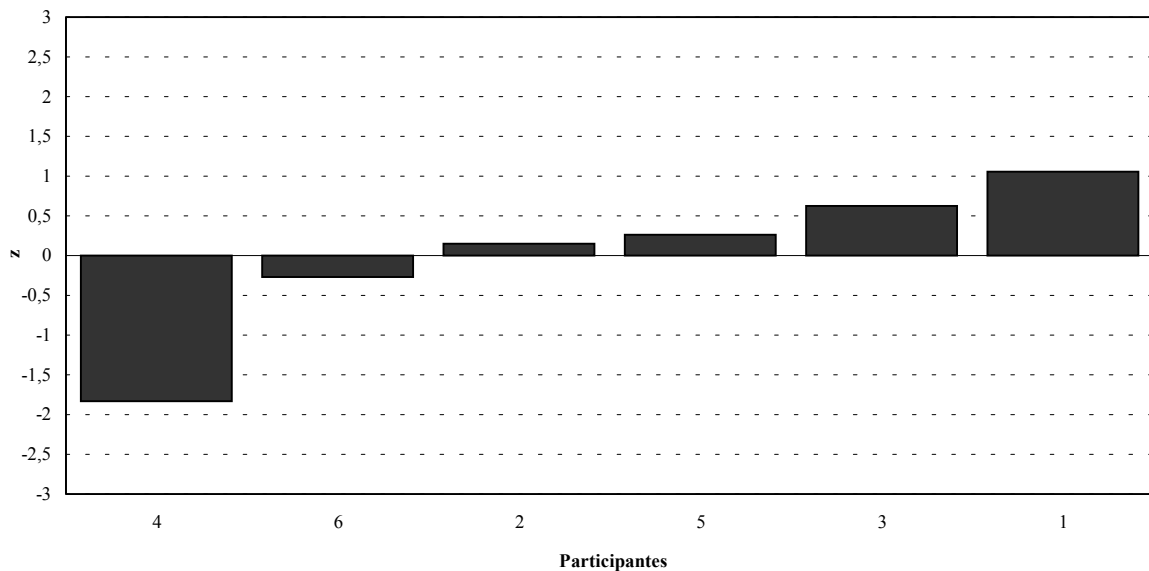
Gráfico 5
Parámetro z - Acido esteárico



Participante cuyo valor excede el ámbito del gráfico

Participante	z
7	15,7

Gráfico 6
Parámetro z - Acido oleico



Participante cuyo valor excede el ámbito del gráfico

Participante	z
7	10,2

6. COMENTARIOS

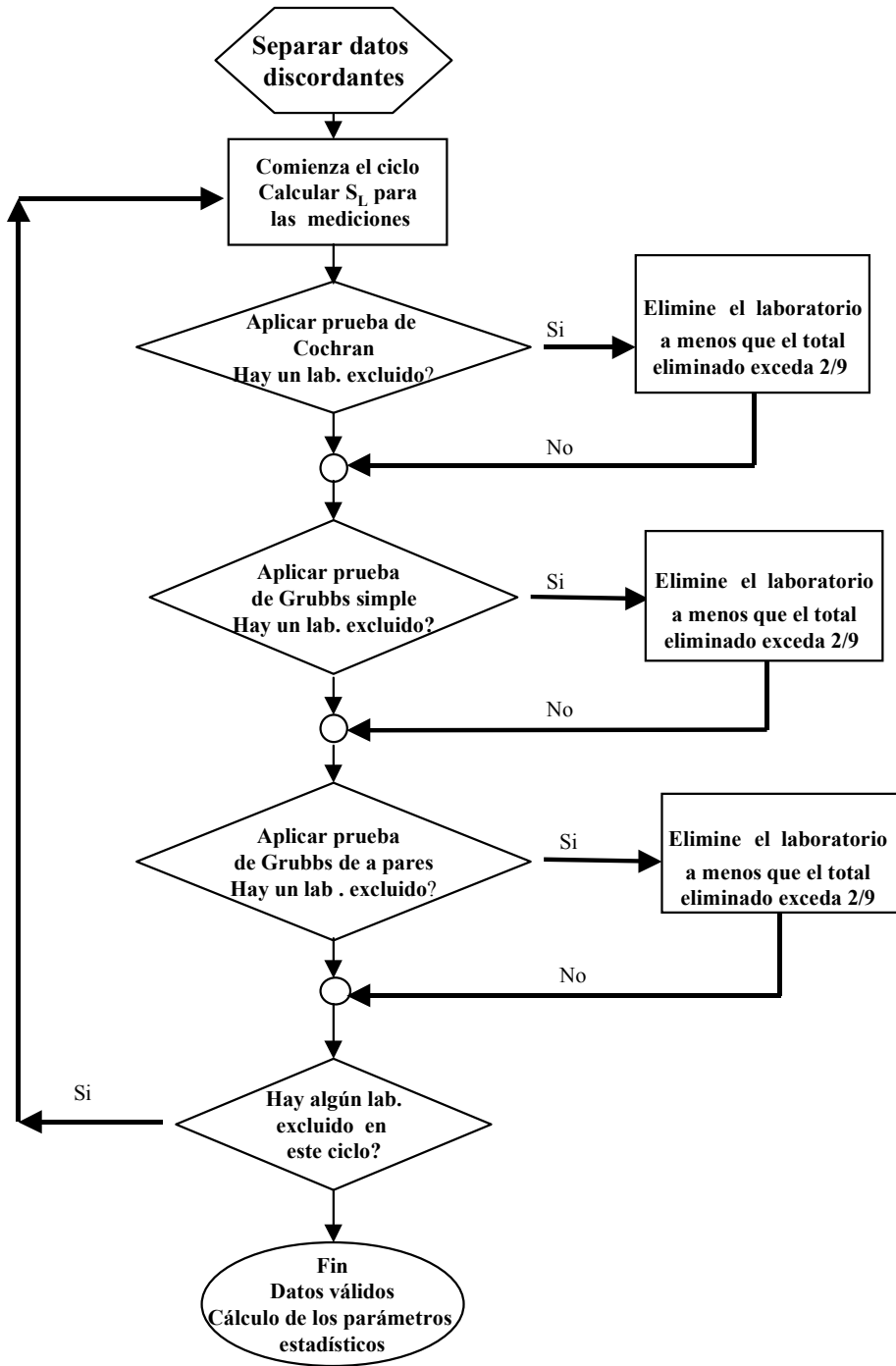
Los resultados de la evaluación cuantitativa se resumen en la siguiente tabla:

Analito	Resultado satisfactorio	Resultado no satisfactorio
Ac. Cáprilico (g/100g)	7	---
Ac. Cáprico (g/100g)	7	---
Ac. Laurico (g/100g)	6	1
Ac. Mirístico (g/100g)	6	1
Ac. Esteárico (g/100g)	6	1
Ac. Oleico (g/100g)	6	1

A fin de lograr un mecanismo de mejora continua, solicitamos a los laboratorios que nos envíen cualquier sugerencia o comentario que consideren oportuno.

Por otro lado, en caso de tener alguna duda sobre la ejecución de los métodos de ensayo o de las causas de diferencias en los resultados, rogamos nos consulten.

ANEXO 1



ANEXO 2

Definiciones de repetibilidad y reproducibilidad de un método de ensayo

Resultado de un ensayo: Es el valor de una característica obtenido mediante la realización de un método determinado. El método puede especificar que se realicen un cierto número de observaciones y que reporte el promedio como resultado del ensayo. También puede requerir que se apliquen correcciones estándar. Por lo tanto puede suceder que un resultado individual provenga de varios valores observados.

Precisión: Es el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, que se obtuvieron bajo condiciones especificadas.

Repetibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, obtenidos utilizando el mismo método, en idénticos materiales, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo.

Desvío estándar de repetibilidad: Es el desvío estándar de los resultados de un ensayo obtenido en las condiciones mencionadas en el párrafo anterior. Es un parámetro de la dispersión de los resultados de un ensayo en condiciones de repetibilidad.

Valor de repetibilidad r: Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de repetibilidad.

Reproducibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo obtenidos con el mismo método, en idénticos materiales, en diferentes laboratorios, con diferentes operadores y utilizando distintos equipos.

Desvío estándar de la reproducibilidad: Es el desvío estándar de los resultados de ensayos obtenidos en condiciones de reproducibilidad. Es un parámetro que indica la dispersión de la distribución de resultados de un ensayo en condiciones de reproducibilidad.

Valor de reproducibilidad r: Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de repetibilidad.

Tratamiento de los resultados

Definiciones

n = número de datos

Valor medio = $x_{1/2}$ = media aritmética = $(\sum x_i) / n$

Desvío estándar = $S_d = [\sum (x_i - x_{1/2})^2 / n-1]^{1/2}$

Desvío % respecto del valor medio = $[(x_i - x_{1/2}) / x_{1/2}] 100$

Desvío % respecto del valor de referencia = $[(x_i - x_{ref}) / x_{ref}] 100$

Prueba de Grubbs

Para calcular la estadística del test de Grubbs simple, se calcula el promedio para cada laboratorio (por lo menos de tres datos) y luego el desvío estándar de esos L promedios (designada como la s original). Se calcula el desvío standard del conjunto de los promedios luego de haber eliminado el promedio más alto (s_a) y lo mismo luego de haber eliminado el promedio más bajo (s_b).

Entonces se calcula la disminución porcentual en el desvío estándar como sigue:

$$100 \times [1 - (s_b / s)] \quad \text{y} \quad 100 \times [1 - (s_a / s)]$$

El mayor de estos dos decrecimientos porcentuales se compara con el valor crítico de Grubbs para el número de laboratorios considerado (probabilidad = 2,5 %) y cuando lo excede se rechaza, recomenzando el ciclo.

Prueba de Cochran

Dado un conjunto de desvíos estándar s_i , todas calculadas a partir del mismo número de replicados de resultados de ensayo, el criterio de Cochran resulta:

$$C = s_{\max}^2 / \sum s_i^2$$

Este valor de C se compara con el valor crítico de las correspondientes tablas para un 95% de nivel de confianza.

Se entra en la tabla con el número de observaciones asociadas a cada variancia (triplicado en este caso) y el número de variancias comparadas (número de participantes).

Si C excede el valor crítico tabulado, el dato del laboratorio correspondiente es rechazado y se reinicia el ciclo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Precision of test methods. Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests. International standard ISO 5725.
2. ISO - CASCO 322 . Proficiency testing by interlaboratory comparisons.
Part 1 : Development and operation of proficiency testing schemes.
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies.
3. ASTM E 691 - 79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
4. Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies. Pure & Appl. Chem. , Vol. 67, 2, 331 - 343 (1995).
5. The international harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories. Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123 - 2144 (1993).
6. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Eurachem, 2º Ed. 2000.
7. ISO/DIS 13528:2000. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.