



INTI Instituto Nacional de
Tecnología Industrial

Premio Nacional a la Calidad 1999
Organismo Certificado ISO 9002

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL

RESULTADOS DEL ENSAYO INTERLABORATORIO

Análisis de Miel

2003

Av. Gral. Paz y Av. de los Constituyentes - Miguelete
C.C. 157 (1650) San Martín - Prov. de Buenos Aires - Argentina
PMQ tel-fax 4713 - 5311 - CEIAL tel-fax 4753-5743

LISTA DE PARTICIPANTES

CIATI AC

Bartolomé Mitre y 20 de Junio
Villa Regina, Río Negro

COMERCIAL ANALAB CHILE S.A..

Exequiel Fernández 3592
Macul, Santiago de Chile

ESTANCIA LA ELISA S.A.

Pta. Procesadora: Cuartel XI
Cap. Sarmiento, Buenos Aires

INSTITUO NACIONAL DE ALIMENTOS - INAL

Estados Unidos 25
Ciudad de Buenos Aires

INTI - CEIAL

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

INTI - CEMCUYO – CITEF

Aráoz 1511 y Acceso Sur
Luján de Cuyo, Mendoza

INTI – CEMPAT

Mercado Concentrador, Parque Industrial
Neuquén

ISETA

Yrigoyen 931
9 de julio, Buenos Aires

LABOECO LTDA.

Las Acacias 150
San Bernardo, Santiago de Chile

LABORATORIO DE BROMATOLOGIA PROVINCIAL

Pinar 37
Neuquén

LABORATORIO DE INVESTIGACIONES Y SERVICIOS DE PRODUCTOS APICOLAS LISPA - UNER

Perón 64
Gualeguaychú, Entre Ríos

LABORATORIO FOOD SCIENCE S.A.

Condarco 1136
Ciudad de Buenos Aires

LATU

Av. Italia 6201
Montevideo, Uruguay

MELACROM - LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD S.C.

35 N° 121
Mercedes, Buenos Aires

NESTLE BRASIL LTDA.

Av. Guido Caloi, 1935, bloco a, 2° piso
Jardim São Luís, São Paulo

SGS ARGENTINA S.A.

Neuquén 1087
Ciudad de Buenos Aires

TECNOLAB S.A.

Camino Troncal Antiguo 02150
Paso Honde, Quilpue, Chile

UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE

Facultad de Ciencias Agrarias
Instituto de Producción y Sanidad Vegetal
Laboratorio de Fitoquímica
Casilla: 567
Valdivia, Chile

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE

Asentamiento Universitario Villa Regina
25 de mayo y Reconquista
Villa Regina, Río Negro

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 parámetros relevantes que determinan la calidad de la miel.

Los profesionales que participaron en la organización y evaluación de este ensayo son:

Lic. Alicia Gutiérrez (CEIAL - INTI)

Lic. María de los Angeles Cappa (CEIAL - INTI)

Dra. Celia Puglisi (PMQ - INTI)

Lic. Liliana Castro (PMQ - INTI)

2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1. Preparación de la muestra

La miel homogeneizada y decantada se fraccionó en frascos de aproximadamente 250 g en la planta fraccionadora de miel de Estancia La Elisa (Capitán Sarmiento - Pcia. Buenos Aires) con la supervisión de personal de INTI, con personal de la planta y de acuerdo a los procedimientos habituales de operación de la misma.

Para la operación se utilizó una envasadora Modelo LD500-4 fabricada por TEMA S.R.L.

Se descartaron las tres primeras tandas de cuatro frascos cada una. Luego se tomaron trece tandas de cuatro frascos cada una (cincuenta y dos muestras en total).

Los frascos se identificaron con una numeración correlativa, de acuerdo a la salida por la cinta transportadora.

Los frascos fueron precintados con cinta termocontraíble.

Posteriormente se procedió el etiquetado de los mismos en las instalaciones de INTI.

Para poder enviar las muestras a Brasil y Chile fue necesario irradiarlas de acuerdo a las exigencias sanitarias para el ingreso de miel en dichos países.

Los frascos de miel se irradiaron en la Planta de Irradiación Semi-Industrial del Centro Atómico Ezeiza (Comisión Nacional de Energía Atómica), de acuerdo a la Constancia de Irradiación SN 391/03, cuya fotocopia fuera oportunamente enviada a cada uno de los laboratorios participantes junto con el instructivo correspondiente al interlaboratorio.

2.2. Homogeneidad

Se determinó la homogeneidad de las muestras siguiendo la secuencia de llenado, obteniéndose valores satisfactorios de acuerdo con las variaciones asociadas a la repetibilidad.

Se utilizaron como parámetros el valor de hidroximetilfurfural y de humedad refractométrica.

No se observaron diferencias significativas para las diferentes boquillas utilizadas para el llenado.

2.3. Estabilidad

Se efectuaron diferentes ensayos para analizar la estabilidad de las muestras.

Se determinó el porcentaje de humedad en frascos abiertos y conservados por dos meses en el laboratorio. Este porcentaje varió en aproximadamente 0,3% del valor original. Esta diferencia no se considera significativa teniendo en cuenta la incertidumbre del análisis.

Se midió el incremento de hidroximetilfurfural a lo largo del tiempo. Este incremento resultó de aproximadamente 30% a 50 % en 6 meses.

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

Los resultados tal como fueron informados por los participantes pueden observarse en la Tabla 1, pág. 8.

En la Tabla 2, pág. 10, se muestran los métodos utilizados por los participantes para las diferentes determinaciones.

Los participantes 12 y 19 informaron glucosa y fructosa en lugar de azúcares reductores. Estos datos no fueron evaluados por no tratarse de determinaciones equivalentes.

En los gráficos 1, 2, 3,4 ,5 y 6, páginas 14 a 19, se muestran los datos enviados por los participantes y los valores medios interlaboratorio obtenidos con el procedimiento descrito en el ítem 5. para los parámetros que pudieron ser evaluados estadísticamente.

4. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

Los datos se sometieron a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 2, pág. 27. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 3, pág. 12.

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama del anexo 1, pág. 26.

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 %)
Humedad (g/100 g)	17,32	0,29	1,7
Cenizas (g/100 g)	0,093	0,021	22,6
Azúcares reductores (g/100 g)	75,1	3,0	4,0
Sacarosa aparente (g/100 g)	---	---	---
Sólidos insolubles (g/100 g)	---	---	---
Acidez libre (meq/kg)	29,0	5,0	17,1
Índice de Diastasa (UD)	17,8	1,6	9,0
Hidroximetilfurfural (mg/kg)	15,3	2,8	18,3

En la Tabla 4, pág. 13, pueden verse los desvíos del promedio de los resultados de cada laboratorio respecto del valor medio interlaboratorio.

Para los parámetros sacarosa aparente y sólidos insolubles no pudo realizarse el análisis estadístico de los resultados. Para el caso de sólidos insolubles esto se debió a que muy pocos participantes realizaron esta determinación. En el caso de la sacarosa aparente, fue debido a la gran dispersión encontrada.

5. EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se realizó de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en la Bibliografía. Se utilizó como criterio el cálculo del parámetro “z”, definido de la siguiente manera:

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

Donde:

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

x_{ref} = valor asignado a la concentración de los analitos de la muestra enviada.

En este caso se utilizó el valor medio interlaboratorio obtenido con el procedimiento descrito en el ítem 4.

r = número de replicados informados (1, 2, 3)

s_L = desviación estándar (estimador de la reproducibilidad o variancia entre laboratorios)

Este último parámetro es el obtenido mediante el tratamiento estadístico, es decir, representa el desvío estándar de los datos estadísticamente aceptables.

Los valores del parámetro z así obtenido pueden verse en los gráficos 7, 8, 9, 10, 11 y 12, páginas 20 a 25.

De acuerdo con la definición dada en el anexo 2, pág. 27, es posible clasificar a los laboratorios de la siguiente forma:

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

6. COMENTARIOS

A continuación se presenta un análisis individual para cada parámetro analizado.

Humedad refractométrica

Este parámetro fue el que dio la menor desviación en este ejercicio. Posiblemente esto se deba a que la mayoría de los laboratorios está muy familiarizado con la metodología y a que no requiere una gran manipulación de la muestra.

Cenizas

Se observa una gran dispersión de resultados, lo que es razonable debido a la complejidad del ensayo. Durante la calcinación suelen formarse burbujas, lo que genera posibles pérdidas de material. Por otro lado, para realizar el ensayo se usan aproximadamente 5 – 10 g de muestra, lo que implica una pesada de cenizas final de aproximadamente 5 - 10 mg para el nivel de cenizas de la muestra analizada (< 0,1%). Este valor es muy chico, y es muy afectado por las posibles pérdidas antes mencionadas.

Por otro lado, este valor es muy pequeño comparado con la masa del recipiente en que habitualmente se realiza la pesada.

Azúcares reductores

Los resultados obtenidos son aceptables.

Sacarosa aparente

No se pudo realizar la evaluación estadística debido a la gran dispersión encontrada. El laboratorio 19 obtuvo un valor alto para sacarosa por HPLC. Esto pareciera indicar la existencia de algún problema en las condiciones cromatográficas que impidió una separación correcta de los picos.

Sólidos insolubles

No se pudo realizar la evaluación estadística debido a que muy pocos laboratorios informaron este parámetro.

Los valores obtenidos para los sólidos insolubles estuvieron entre 0,01 y 0,03 g/100g. Estos valores son bajos por tratarse de una muestra de miel procesada.

Acidez libre

Los resultados enviados para este parámetro presentaron una desviación alta. Las fuentes de incertidumbre que contribuyen más fuertemente en esta medición son: calibración del material volumétrico, valoración de soluciones, determinación del punto final, etc.

Índice de diastasa

La desviación encontrada es la esperada para el método, y es aceptable para este valor de índice.

El laboratorio 3 utilizó un método semicuantitativo que, si bien es aceptable para realizar una evaluación rápida de la miel, no lo es para informar como resultado analítico de la determinación.

Hidroximetilfurfural

La desviación obtenida por los laboratorios para este parámetro es comparable a la obtenida en las pruebas de homogeneidad realizadas en nuestros laboratorios.

En líneas generales puede decirse que los métodos de ensayo utilizados para el análisis de los parámetros de este ejercicio tienen considerables fuentes de incertidumbre que influyen en los resultados, lo cual genera una gran dispersión de los mismos.

Como comparación, se muestra una tabla con la desviación estándar relativa porcentual obtenida para algunos de los parámetros en el interlaboratorio Programa INTER2000 organizado en España por la Dirección General de Industrias y Calidad Agroalimentaria de Cataluña (ver www.gencat.net).

Parámetros	Desviación estándar interlab. relativa porcentual	
	Programa INTER2000 España	Análisis de Miel 2003
Acidez libre (meq/kg)	13,5 %	17,1 %
Índice de Diastasa (UD)	15,8 %	9,0 %
Hidroximetilfurfural (mg/kg)	25,4 %	18,3 %

TABLA 1
Datos enviados por los participantes

Part. n°	Muestra n°	Humedad Refractométrica (g/100g)			Cenizas (g/100g)			Azúcares reductores (g/100g)			Sacarosa aparente (g/100g)		
		Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3
1	45	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2	46	17,8	17,8	17,6	0,1045	0,1019	0,1008	NA	NA	NA	NA	NA	NA
3	33	17,4	17,3	17,4	0,0697	0,0692	0,0693	72,4	71,0	69,3	ND	ND	ND
4	34	17,20	17,20	17,10	0,120	0,120	0,125	NA	NA	NA	NA	NA	NA
5	32	17,4	17,2	17,4	0,10	0,09	0,12	77	75	76	1,7	1,5	1,9
6	39	17,4	17,4	17,4	0,10	0,10	0,10	72,52	72,45	72,57	0,528	0,530	0,526
7	40	17,3	17,2	17,3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
8	35	17,5	17,5	17,6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
9	41	19,5	18,8	18,6	0,031	0,035	0,026	70,5	69,2	70,3	NA	NA	NA
10	42	17,6	17,5	17,6	0,08	0,08	0,08	72,85	72,40	72,74	NA	NA	NA
11	37	17,3	17,4	17,3	0,00669	0,00677	0,00661	78,1	76,6	76,2	3,32	3,6	2,7
12	43	17,36	17,38	17,32	0,1284	0,1304	0,1294	*	*	*	NA	NA	NA
13	44	16,0	16,5	16,0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14	47	17,4	17,4	17,4	0,12	0,11	0,11	80,9	80,2	81,2	0,8	0,9	0,9
15	48	16,6	16,6	16,6	0,072	0,070	0,072	77,9	77,9	78,0	2,9	2,8	2,9
16	31	17,5	17,5	17,6	0,08	0,10	0,09	75,1	75,1	74,9	0,5	1,1	0,8
17	50	17,20	17,10	17,30	0,060	0,062	0,061	72,60	72,70	72,90	3,15	3,40	3,75
18	49	16,8	16,8	16,8	NA	NA	NA	76,86	77,46	76,27	0,57	0,003	1,13
19	38	17,0	17,1	17,1	0,09	0,10	0,08	*	*	*	*	*	*
20	51	17,7	17,7	17,7	0,09	0,09	0,09	74,3	74,3	74,1	0,9	0,9	0,9

NA: No analizado

* Los participantes 12 y 19 informaron lo que se indica a continuación

Part n°	Glucosa (g/100g)			Fructosa (g/100g)			Sacarosa (g/100g)		
	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3
12	32,40	32,76	32,34	38,64	39,84	39,29	NA	NA	NA
19	31,6	37,3	37,6	37,6	31,3	31,6	11,9	11,8	11,8

TABLA 1 (Continuación)
Datos enviados por los participantes

Part. n°	Muestra n°	Sólidos insolubles (g/100g)			Acidez libre (meq/kg)			Índice de Diastasa			Hidroximetilfurfural (HMF)		
		Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3
1	45	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	18 ppm	19 ppm	20 ppm
2	46	0,032	0,031	0,037	25,3	25,3	24,9	5,9 ND	6,1 ND	6,9 ND	1,57 mg/100g	1,68 mg/100g	1,65 mg/100g
3	33	< 0,05	< 0,05	< 0,05	28,3	28,6	29,6	64 UD	64 UD	64 UD	NA	NA	NA
4	34	0,021	0,021	0,023	40,90	40,90	40,65	15,87 ND	13,45 ND	14,30 ND	16,76 mg/kg	16,76 mg/kg	16,17 mg/kg
5	32	0,01	0,01	0,01	11,73	12,29	12,33	20,4	21,1	21,8	13,2 mg/kg	13,2 mg/kg	13,3 mg/kg
6	39	NA	NA	NA	27,37	27,39	27,35	NA	NA	NA	12,47 mg/kg	12,71 mg/kg	12,94 mg/kg
7	40	NA	NA	NA	26,74	25,93	26,47	NA	NA	NA	15,7 meq/kg	15 meq/kg	14,5 meq/kg
8	35	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	17,42 mg/kg	18,17 mg/kg	17,98 mg/kg
9	41	NA	NA	NA	14,77	16,86	17,660	NA	NA	NA	0,37 mg/100g	0,47 mg/100g	0,36 mg/100g
10	42	0,01	0,01	0,01	31,9	32,2	32,3	16,7 ND	17,0 ND	16,9 ND	1,6 mg/100g	1,7 mg/100g	1,7 mg/100g
11	37	NA	NA	NA	22,77	21,78	22,7	17,44 ND	17,07 ND	17,11 ND	16,90 mg/kg	16,32 mg/kg	16,32 mg/kg
12	43	NA	NA	NA	29,02	29,76	29,00	NA	NA	NA	17,42 mg/kg	16,44 mg/kg	17,27 mg/kg
13	44	NA	NA	NA	28,5	27,7	28,0	NA	NA	NA	8,64 mg/kg	8,06 mg/kg	8,25 mg/kg
14	47	NA	NA	NA	37,4	38,1	36,5	NA	NA	NA	17,7 mg/kg	16,6 mg/kg	16,6 mg/kg
15	48	NA	NA	NA	24,9	24,9	25,0	17,10 IG	17,21 IG	17,07 IG	15,99 mg/100g	16,23 mg/100g	16,23 mg/100g
16	31	NA	NA	NA	28,0	28,2	28,9	19,2 ND	17,9 ND	19,0 ND	12,3 mg/kg	12,4 mg/kg	12,2 mg/kg
17	50	0,008	0,005	0,006	33,61	33,38	33,63	16,34 IG	16,62 IG	16,47 IG	18,54 mg/kg	18,55 mg/kg	18,84 mg/kg
18	49	NA	NA	NA	27,08	26,43	26,44	NA	NA	NA	NA	NA	NA
19	38	0,02	0,02	0,02	22,6	22,9	22,7	NA	NA	NA	13,5 mg/kg	13,6 mg/kg	13,6 mg/kg
20	51	NA	NA	NA	29,8	30,1	28,8	17,0 ND	17,7 ND	17,4 ND	13,5 mg/kg	13,8 mg/kg	13,9 mg/kg

NA: No analizado

UD: Unidad diastasa

ND: número de distasa

IG: Índice de Gothe

TABLA 2
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Humedad Refractométrica	Cenizas	Azúcares reductores	Sacarosa aparente
1	---	---	---	---
2	AOAC 969.38 Ed. 1995	AOAC 920.181 Ed. 1995	---	---
3	C.A.A (E-323)	C.A.A (E-323)	C.A.A (E-323)	C.A.A (E-323)
4	AOAC 969.38 B (1995)	C.A.A n°15.6 Resol. 101,3.02.89	---	---
5	C.A.A n° 15.4 (Res 101 1989)	C.A.A n° 15.6 (Res 101 1989)	C.A.A n° 15.2 (Res 101 1989)	C.A.A n° 15.3 (Res 101 1989)
6	AOAC 44.4.04 16 th Ed.	AOAC 44.4.05 16 th Ed.	AOAC 44.4.09 16 th Ed.	AOAC 44.4.08 16 th Ed.
7	C.A.A. – Refractometría 20°C	---	---	---
8	IRAM 15931	---	---	---
9	AOAC 920.180 (1995)	AOAC 920.181 (1995)	AOAC 920.183 (1995)	---
10	AOAC 969.38 Ed. 1997	AOAC 969.38 Ed. 1997	AOAC 920.183 Ed. 1997	---
11	IRAM 15931: 1994	IRAM 15932: 1994	IRAM 15934: 1995	IRAM 15934: 1995
12	AOAC 969.38 B 17 th Ed. Revisión 1.2002	Eduardo Mario Bianchi (Conductimetría)	HPLC	---
13	QSI International Dr. Lullmann	---	---	---
14	Refractométrico de Chataway (1932), revisado por Wedmore (1955). C.A.A. (Res 101, 3.02.89)	Gravimétrico C.A.A. (Res 101, 3.02.89)	Fehling-Causse-Bonnans	Fehling-Causse-Bonnans
15	Norma Regional Europea Comision del Codex Alimentarius	Codex Alimentarius	C.A.A.	C.A.A.
16	AOAC	AOAC	AOAC	AOAC
17	Harmonised Methods of the European Honey Commission – S. Bogdanov, P. Martin, C. Lullmann. Apidologie (1977)	Harmonised Methods of the European Honey Commission – S. Bogdanov, P. Martin, C. Lullmann. Apidologie (1977)	Harmonised Methods of the European Honey Commission – S. Bogdanov, P. Martin, C. Lullmann. Apidologie (1977)	Harmonised Methods of the European Honey Commission – S. Bogdanov, P. Martin, C. Lullmann. Apidologie (1977)
18	Refractometría 20°C	---	Codex, Suplemento 2, Vol. 3, año 1990	Codex, Suplemento 2, Vol. 3, año 1990
19	Codex Alimentarius	Codex Alimentarius	HPLC - Bogdanov	HPLC - Bogdanov
20	AOAC	AOAC	AOAC	AOAC

TABLA 2 (Continuación)
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Sólidos insolubles	Acidez libre	Indice de Diastasa	Hidroximetilfurfural (HMF)
1	---	---	---	Método de Winkler
2	Codex Alimentarius Commission (1969) Recommended European Regional Standard for Honey (CAC/RS 12-1969)	AOAC 962.19 Ed. 1995	AOAC 958.09 Ed. 1995	AOAC 980.23 Ed. 1995
3	C.A.A (E-323)	C.A.A (E-323)	Conductimétrico-E. M. Bianchi	---
4	C.A.A. °15.5 Resol. 101,3.02.89	AOAC 962.19 (1995)	AOAC 958.09 (1995)	AOAC 980.23 (2000)
5	C.A.A n° 15.5 (Res 101 1989)	C.A.A n° 15.7 (Res 101 1989)	C.A.A n° 15.8 (Res 101 1989)	International Federation of Fruit Juice producers Analysis n° 69 (1996) (HPLC)
6	---	AOAC 44.4.20 16 th Ed.	---	AOAC 44.4.15 16 th Ed.
7	---	Volumétrico CAA-FAO 1990 Boletín 68/3	---	CAA-FAO 1990 Boletín 68/3 Método de Winkler
8	---	---	---	IRAM 15937-1 (Winkler)
9	---	AOAC 962.19 (1995)	---	AOAC 980.23 (1995)
10	C.A.A. (2003)	AOAC 962.19 Ed.1997	AOAC 958.09 Ed.1997	AOAC 980.23 Ed.1997
11	---	IRAM 15933: 1994	IRAM 15939: 1995	IRAM 15937-1: 1995
12	---	AOAC 962.19 B 17 th Ed. Revisión 1.2002	---	AOAC 980.23 B 17 th Ed. Revisión 1.2002
13	---	QSI International Dr. Lullmann	---	QSI International Dr. Lullmann
14	---	AOAC 962.19 15 th Ed. 1990	---	AOAC 980.23 15 th Ed. 1990
15	---	C.A.A.	Codex Alimentarius	AOAC
16	---	AOAC	AOAC	AOAC
17	Harmonised Methods of the European Honey Commission, Bogdanov, Martin, Lullmann.	Harmonised Methods of the European Honey Commission, Bogdanov, Martin, Lullmann.	Harmonised Methods of the European Honey Commission, Bogdanov, Martin, Lullmann.	Harmonised Methods of the European Honey Commission, Bogdanov, Martin, Lullmann.
18	---	AOAC 962.19 16 th Ed. 1999	---	---
19	Codex Alimentarius	Codex Alimentarius	---	AOAC (White)
20	---	AOAC	AOAC	AOAC

TABLA 3
Resultados luego del tratamiento estadístico

Part. n°	Humedad Refractométrica (g/100g)				Cenizas (g/100g)				Azúcares reductores (g/100g)			
	Dato 1	Dato 2	Dato 3	R	Dato 1	Dato 2	Dato 3	R	Dato 1	Dato 2	Dato 3	R
1	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
2	17,8	17,8	17,6		0,1045	0,1019	0,1008		NA	NA	NA	
3	17,4	17,3	17,4		0,0697	0,0692	0,0693		72,4	71,0	69,3	C
4	17,20	17,20	17,10		0,120	0,120	0,125		NA	NA	NA	
5	17,4	17,2	17,4		0,10	0,09	0,12	C	77	75	76	
6	17,4	17,4	17,4		0,10	0,10	0,10		72,52	72,45	72,57	
7	17,3	17,2	17,3		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
8	17,5	17,5	17,6		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
9	19,5	18,8	18,6	C	0,031	0,035	0,026	I	70,5	69,2	70,3	
10	17,6	17,5	17,6		0,08	0,08	0,08		72,85	72,40	72,74	
11	17,3	17,4	17,3		0,00669	0,00677	0,00661	I	78,1	76,6	76,2	
12	17,36	17,38	17,32		0,1284	0,1304	0,1294		---	---	---	
13	16,0	16,5	16,0	C	NA	NA	NA		NA	NA	NA	
14	17,4	17,4	17,4		0,12	0,11	0,11		80,9	80,2	81,2	
15	16,6	16,6	16,6		0,072	0,070	0,072		77,9	77,9	78,0	
16	17,5	17,5	17,6		0,08	0,10	0,09		75,1	75,1	74,9	
17	17,20	17,10	17,30		0,060	0,062	0,061		72,60	72,70	72,90	
18	16,8	16,8	16,8		NA	NA	NA		76,86	77,46	76,27	
19	17,0	17,1	17,1		0,09	0,10	0,08		---	---	---	
20	17,7	17,7	17,7		0,09	0,09	0,09		74,3	74,3	74,1	

Part. n°	Acidez libre (meq/kg)				Índice de Diastasa				Hidroxiacetilfurfural (mg/kg)			
	Dato 1	Dato 2	Dato 3	R	Dato 1	Dato 2	Dato 3	R	Dato 1	Dato 2	Dato 3	R
1	NA	NA	NA		NA	NA	NA		18	19	20	
2	25,3	25,3	24,9		5,9 ND	6,1 ND	6,9 ND	I	15,7	16,8	16,5	
3	28,3	28,6	29,6		64 UD	64 UD	64 UD	I	NA	NA	NA	
4	40,90	40,90	40,65		15,87 ND	13,45 ND	14,30 ND	C	16,76	16,76	16,17	
5	11,73	12,29	12,33	I	20,4	21,1	21,8		13,2	13,2	13,3	
6	27,37	27,39	27,35		NA	NA	NA		12,47	12,710	12,94	
7	26,74	25,93	26,47		NA	NA	NA		15,7	15	14,5	
8	NA	NA	NA		NA	NA	NA		17,42	18,17	17,98	
9	14,77	16,86	17,66	C	NA	NA	NA		3,7	4,7	3,6	I
10	31,9	32,2	32,3		16,7 ND	17,0 ND	16,9 ND		16	17	17	
11	22,77	21,78	22,7		17,44 ND	17,07 ND	17,11 ND		16,90	16,32	16,32	
12	29,02	29,76	29,00		NA	NA	NA		17,42	16,44	17,27	
13	28,5	27,7	28,0		NA	NA	NA		8,64	8,06	8,25	
14	37,4	38,1	36,5		NA	NA	NA		17,7	16,6	16,6	
15	24,9	24,9	25,0		17,10 IG	17,21 IG	17,07 IG		159,9	162,3	162,3	I
16	28,0	28,2	28,9		19,2 ND	17,9 ND	19,0 ND		12,3	12,4	12,2	
17	33,61	33,38	33,63		16,34 IG	16,62 IG	16,47 IG		18,54	18,55	18,84	
18	27,08	26,43	26,44		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
19	22,6	22,9	22,7		NA	NA	NA		13,5	13,6	13,6	
20	29,8	30,1	28,8		17,0 ND	17,7 ND	17,4 ND		14	14	14	

R: resultado del tratamiento estadístico.

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

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

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

NA: No Analizado

ND: Número de diastasa

UD: Unidad diastasa

IG: Índice de Gothe

TABLA 4
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio

Particip n°	Humedad refractométrica		Cenizas		Azúcares reductores		Acidez libre		Índice de Diastasa		Hidroximetilfurfural	
	v. medio (g/100 g)	% desv.v.m. interlab.	v. medio (g/100 g)	% desv.v.m. interlab.	v. medio (g/100 g)	% desv.v.m. interlab.	v. medio (meq/kg)	% desv.v.m. interlab.	v. medio (ND)	% desv.v.m. interlab.	v. medio (mg/kg)	% desv.v.m. interlab.
1	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	19,0	24,2
2	17,7	2,4	0,1	10,1	---	---	25,2	-13,2	6,3	-64,6	16,3	6,8
3	17,4	0,3	0,1	-25,4	70,9	-5,6	28,8	-0,6	---	---	---	---
4	17,2	-0,9	0,1	30,8	---	---	40,8	40,7	14,5	-18,3	16,6	8,3
5	17,3	0,1	0,1	11,1	76,0	1,2	12,1	-58,2	21,1	18,5	13,2	-13,5
6	17,4	0,5	0,1	7,5	72,5	-3,4	27,4	-5,6	---	---	12,7	-16,9
7	17,3	-0,3	---	---	---	---	26,4	-9,0	---	---	15,1	-1,5
8	17,5	1,2	---	---	---	---	---	---	---	---	17,9	16,7
9	19,0	9,5	0,0	-67,0	70,0	-6,8	16,4	-43,3	---	---	4,0	-73,9
10	17,6	1,4	0,1	-14,0	72,7	-3,2	32,1	10,8	16,9	-5,2	16,7	8,9
11	17,3	0,1	0,0	-92,8	77,0	2,5	22,4	-22,7	17,2	-3,3	16,5	7,9
12	17,4	0,2	0,1	39,1	---	---	29,3	0,9	---	---	17,0	11,4
13	16,2	-6,7	---	---	---	---	28,1	-3,2	---	---	8,3	-45,6
14	17,4	0,5	0,1	21,9	80,8	7,5	37,3	28,7	---	---	17,0	10,9
15	16,6	-4,2	0,1	-23,3	77,9	3,8	24,9	-14,0	17,1	-3,8	161,5	955,6
16	17,5	1,3	0,1	-3,2	75,0	-0,1	28,4	-2,2	18,7	5,1	12,3	-19,6
17	17,2	-0,7	0,1	-34,4	72,7	-3,2	33,5	15,7	16,5	-7,4	18,6	21,9
18	16,8	-3,0	---	---	76,9	2,3	26,7	-8,1	---	---	---	---
19	17,1	-1,5	0,1	-3,2	---	---	22,7	-21,6	---	---	13,6	-11,3
20	17,7	2,2	0,1	-3,2	74,2	-1,2	29,6	2,0	17,4	-2,4	13,7	-10,2

Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - Humedad refractométrica

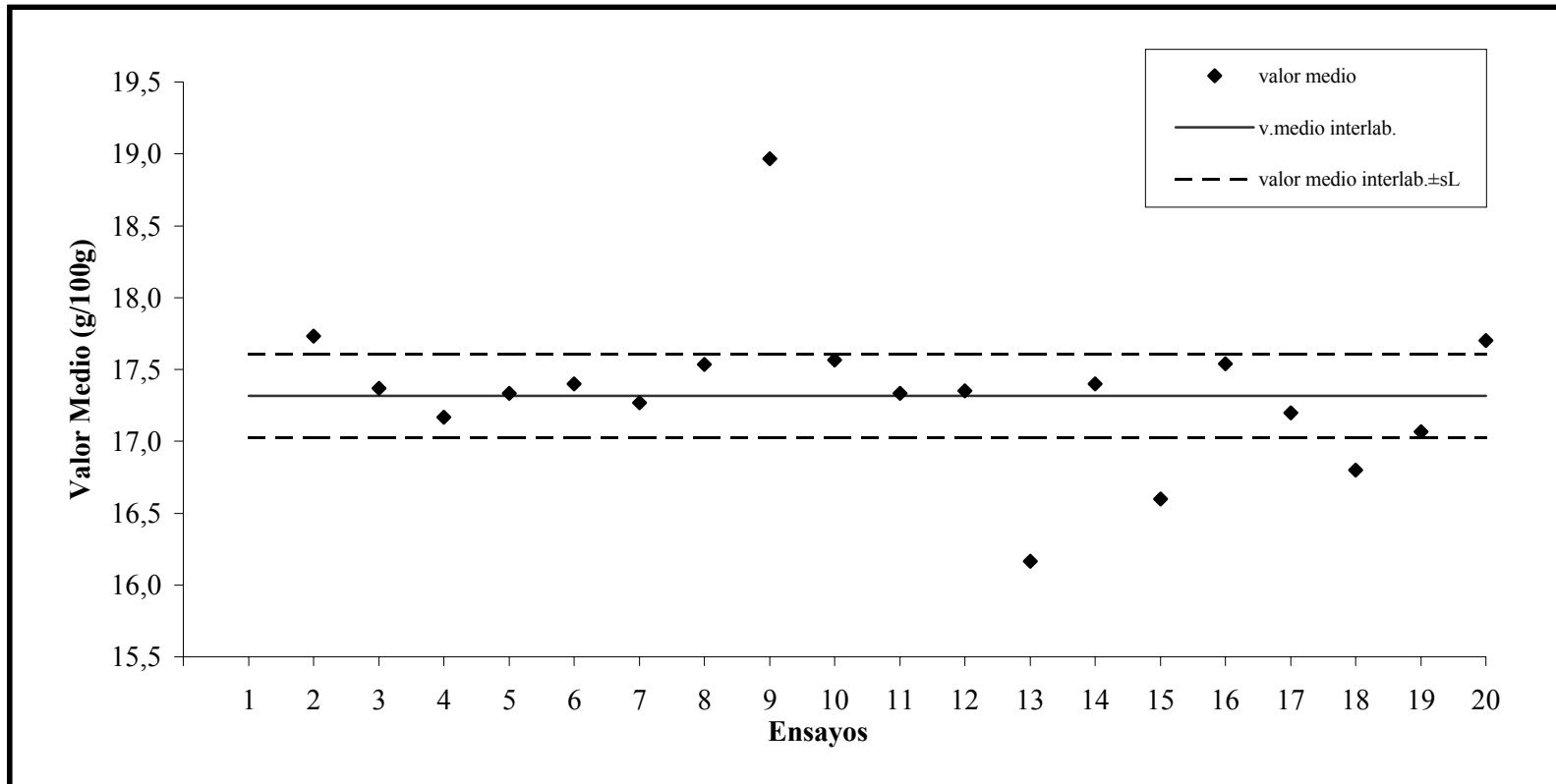
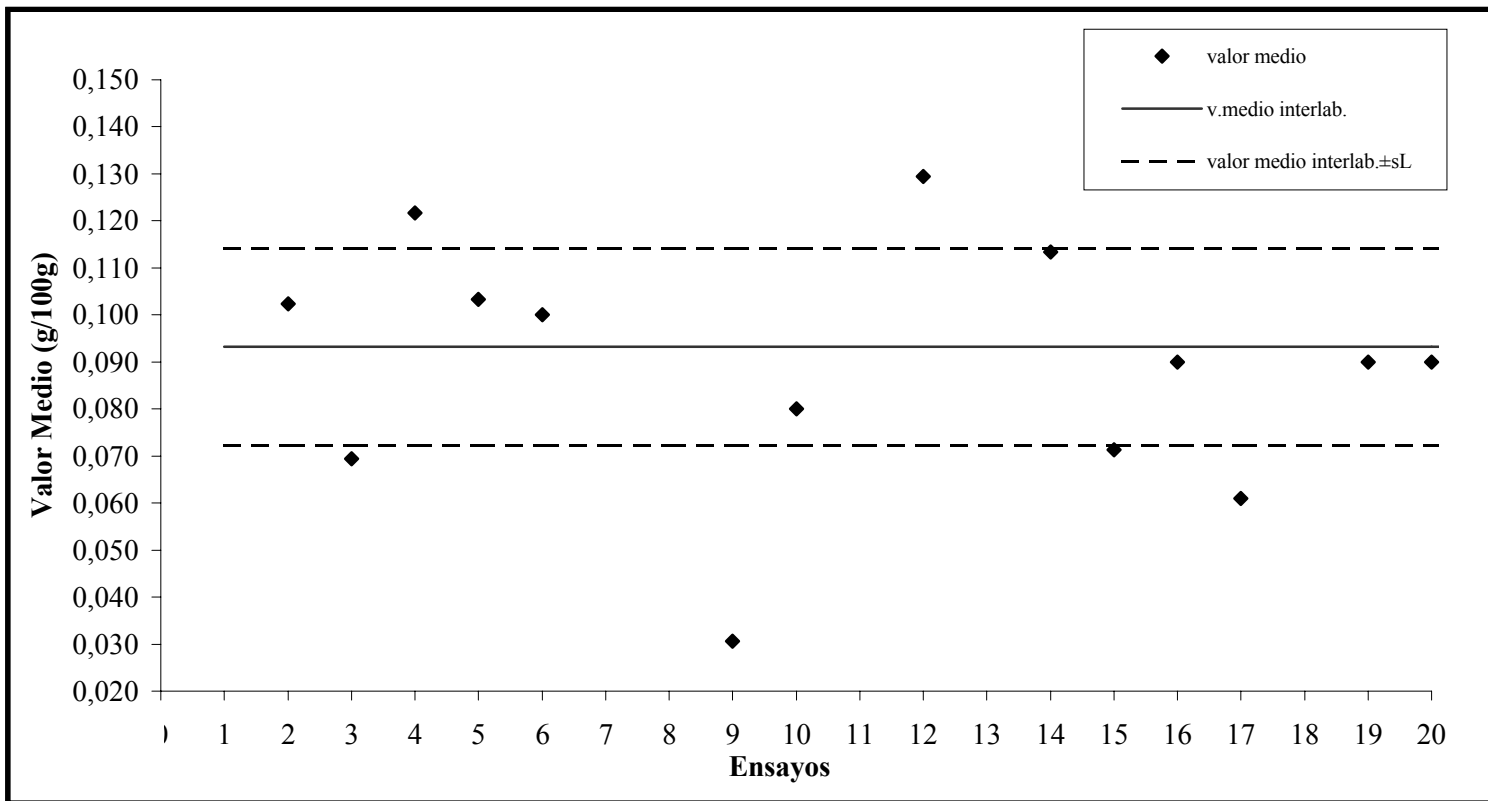


Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Cenizas



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	Valor medio (g/100g)
11	0,007

Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - Azúcares reductores

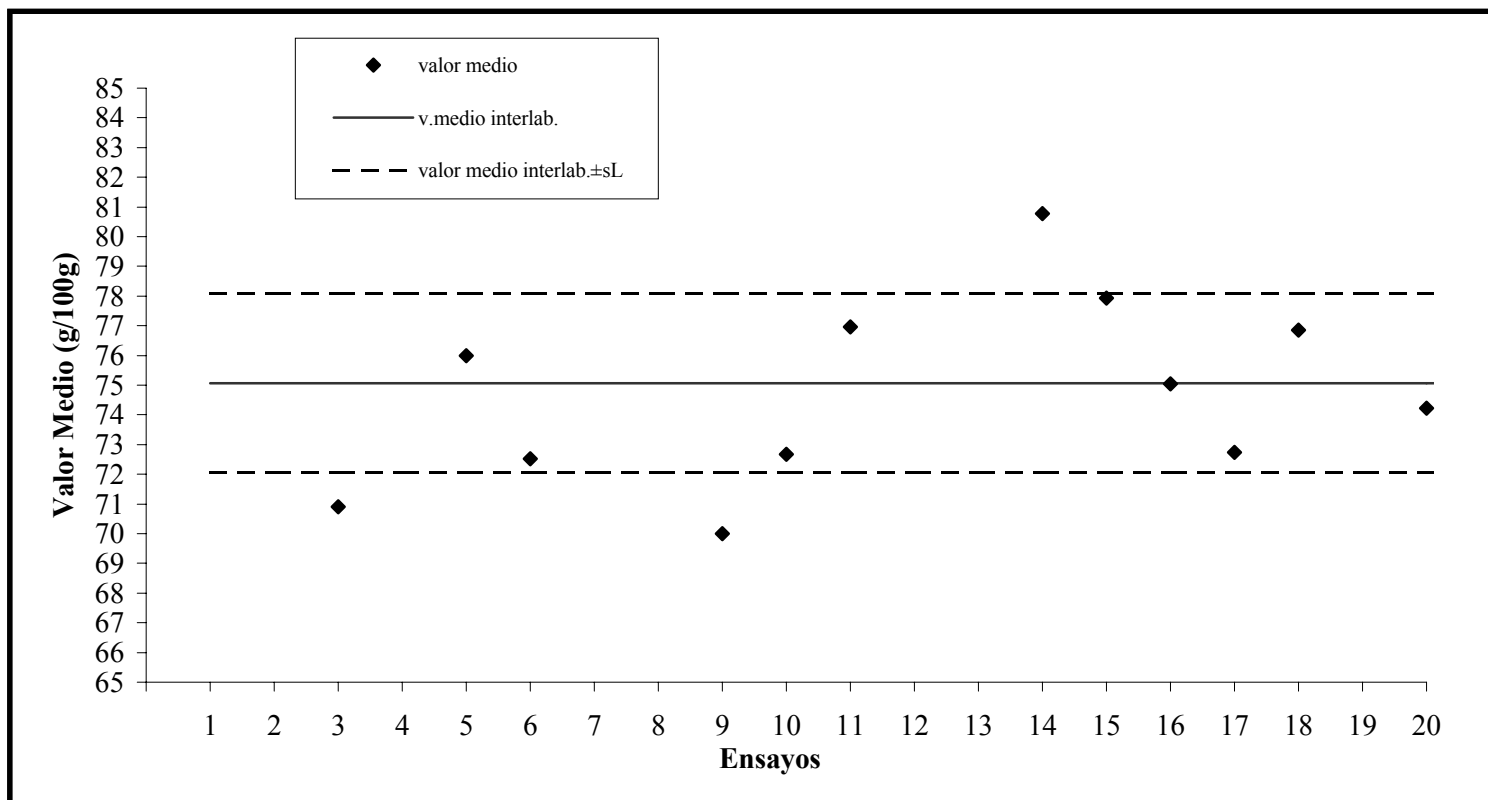


Gráfico 4
Datos enviados por los participantes - Acidez libre

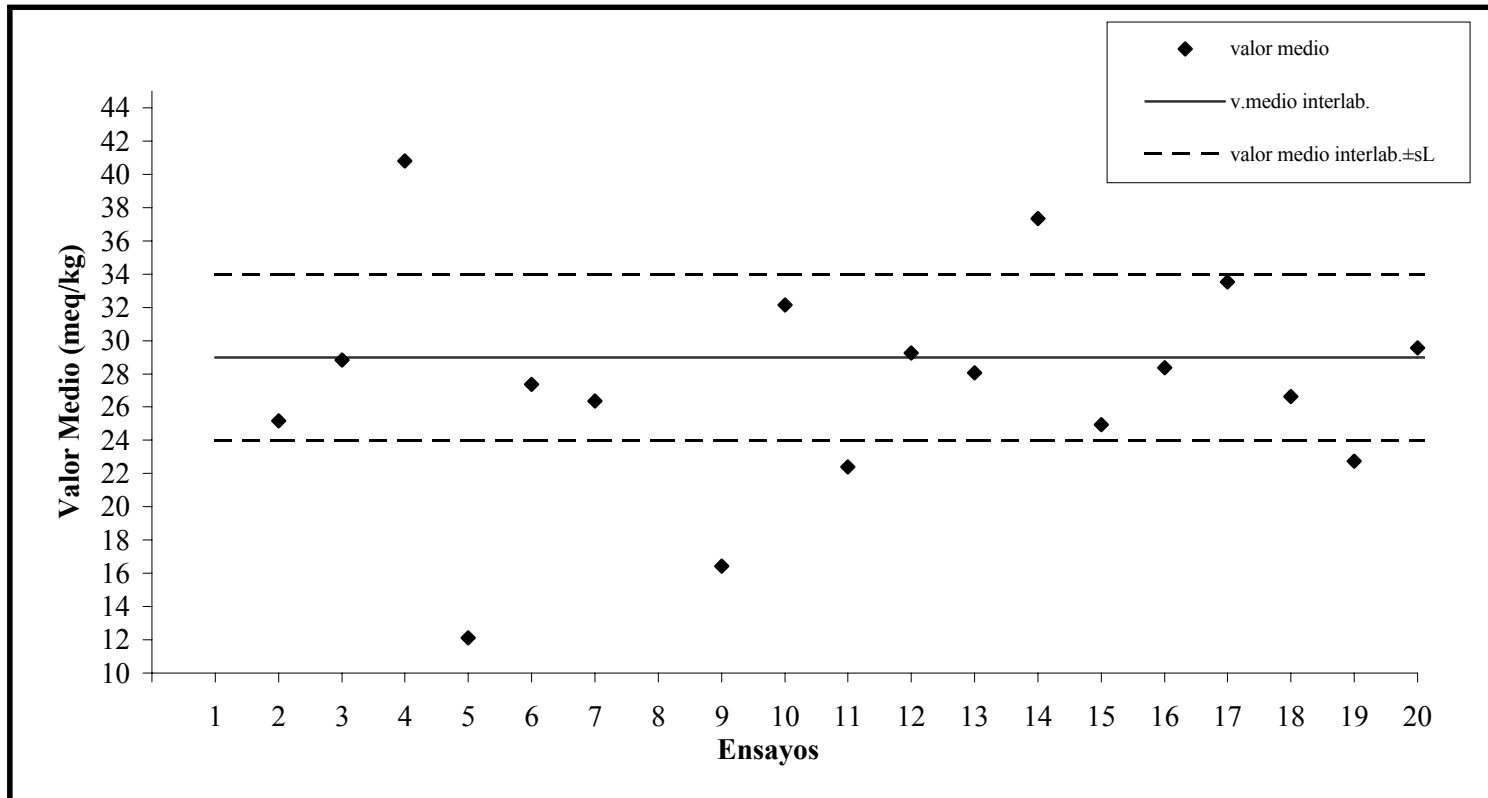
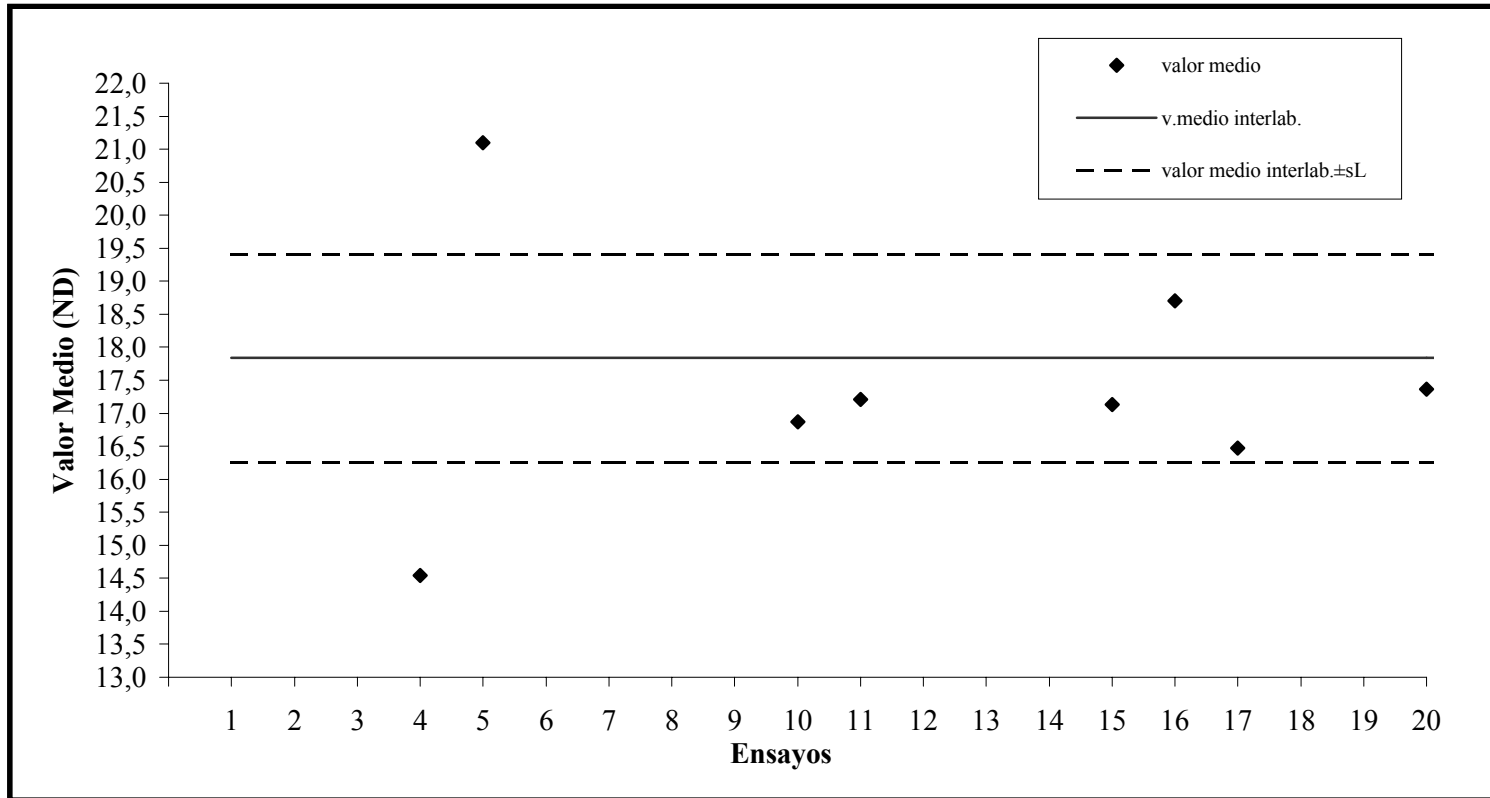


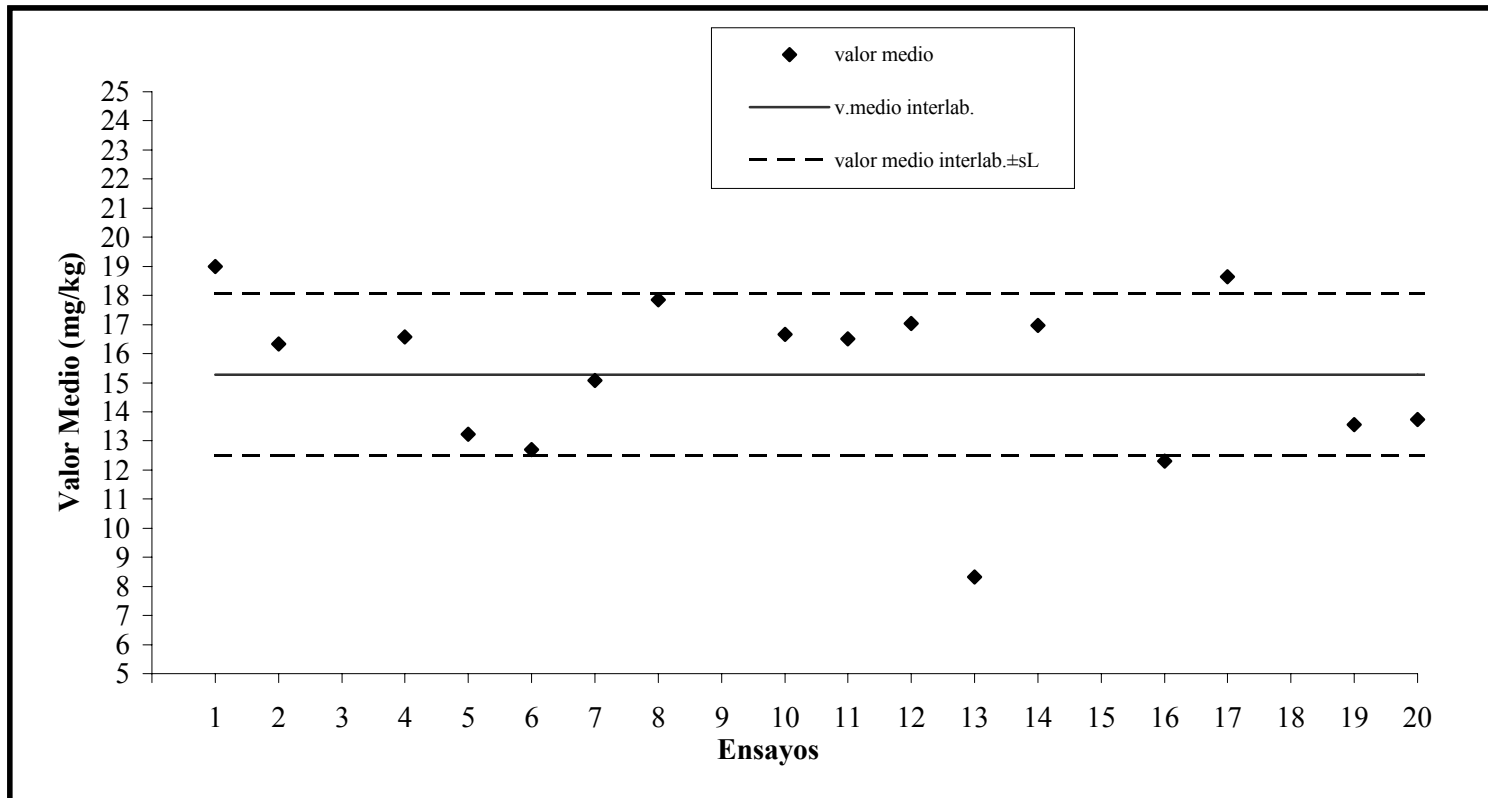
Gráfico 5
Datos enviados por los participantes - Índice de Diastasa



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	Valor medio (ND)
2	6,3

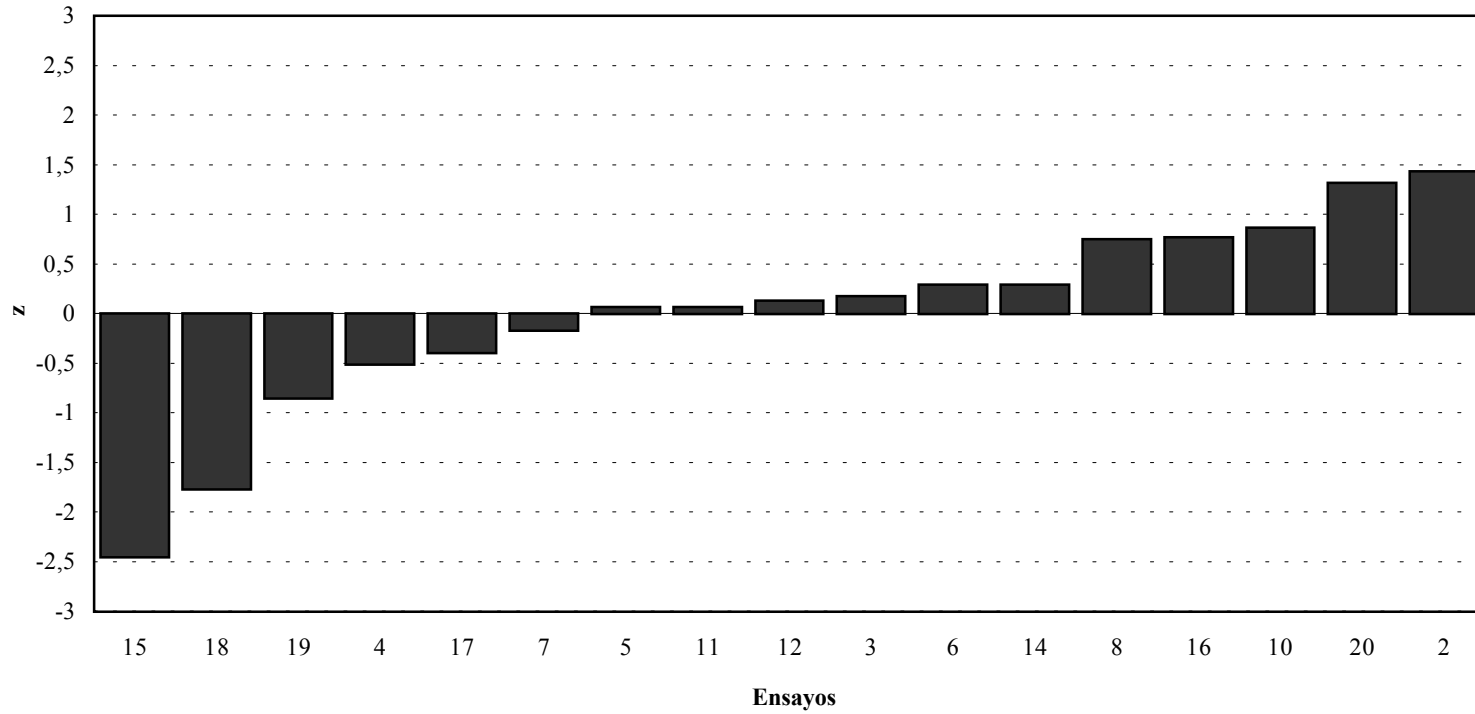
Gráfico 6
Datos enviados por los participantes - Hidroximetilfurfural



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Ensayo	Valor medio (mg/kg)
9	4,0
15	161,5

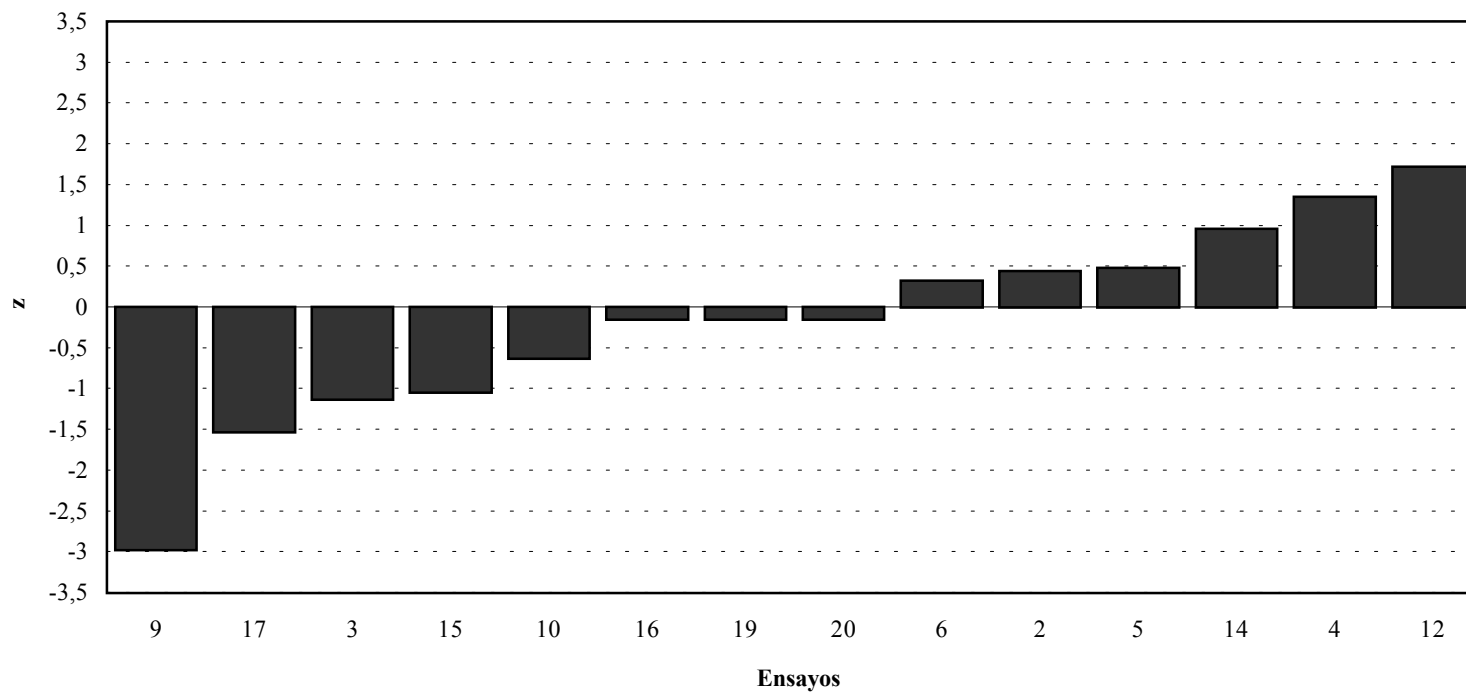
Gráfico 7
Parámetro z - Humedad refractométrica



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
13	-3,9
9	5,7

Gráfico 8
Parámetro z - Cenizas



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
11	-4,1

Gráfico 9
Parámetro z - Azúcares reductores

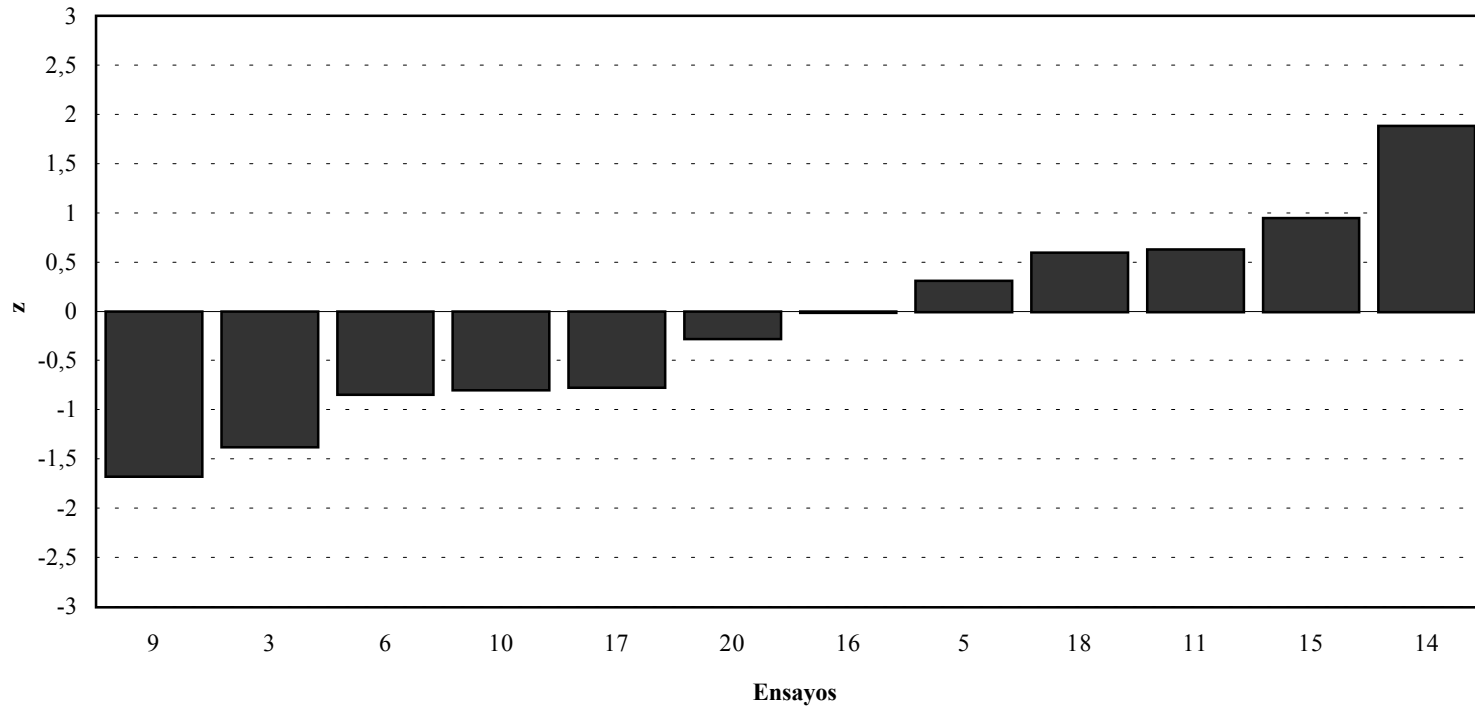


Gráfico 10
Parámetro z - Acidez libre

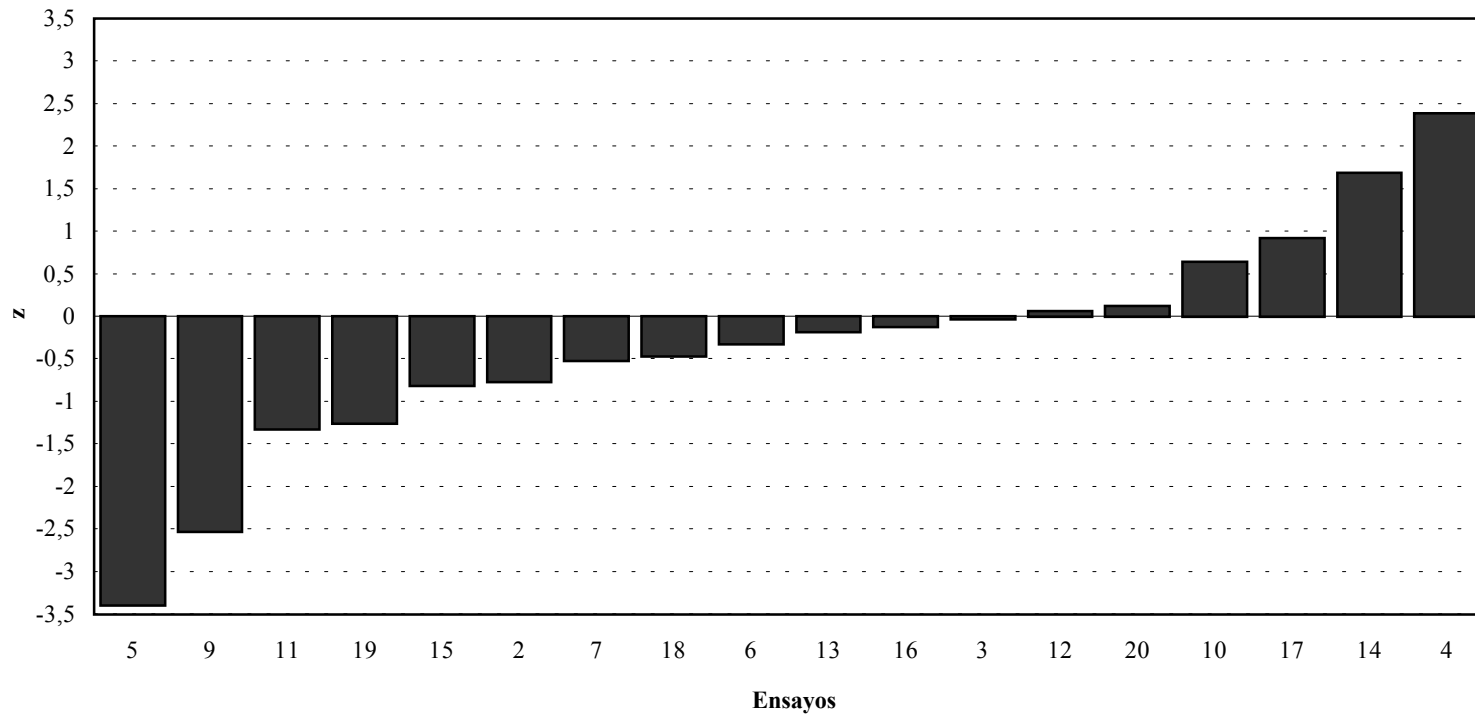
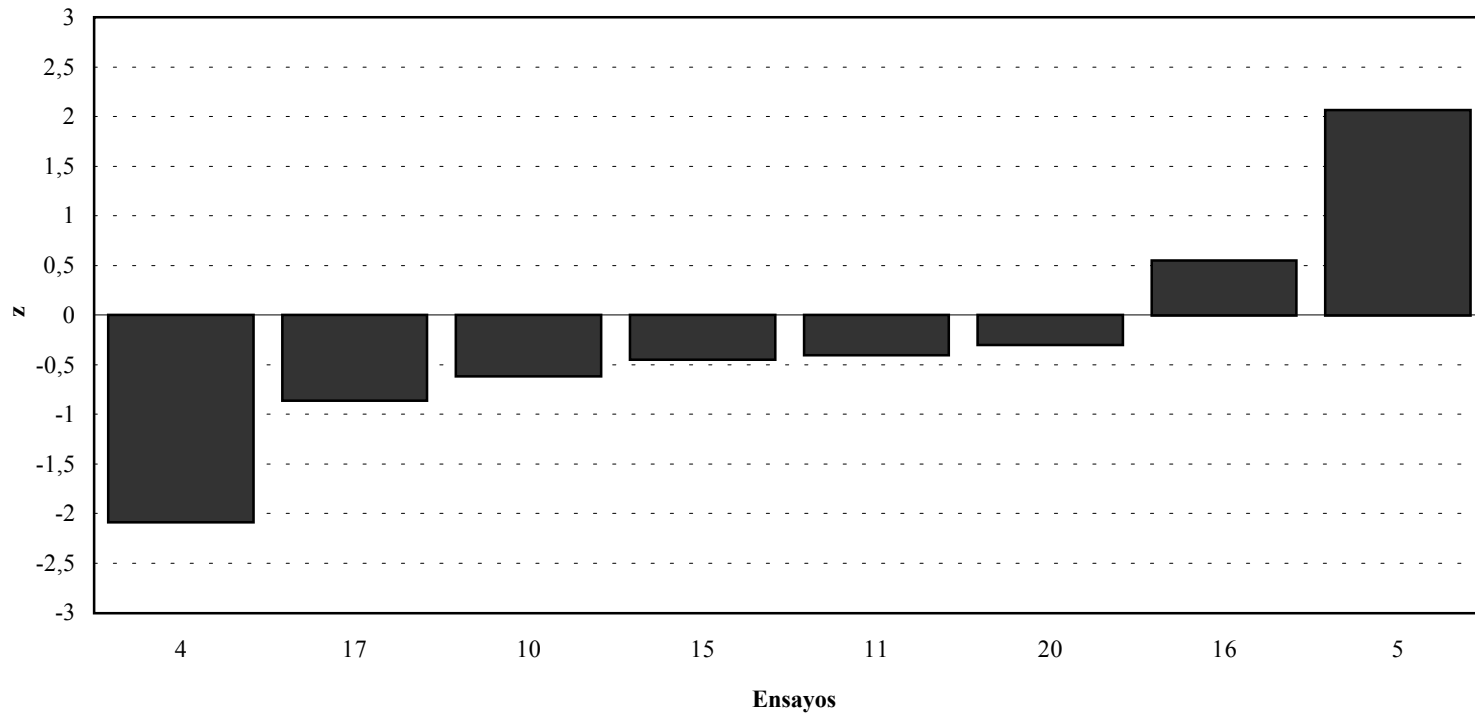


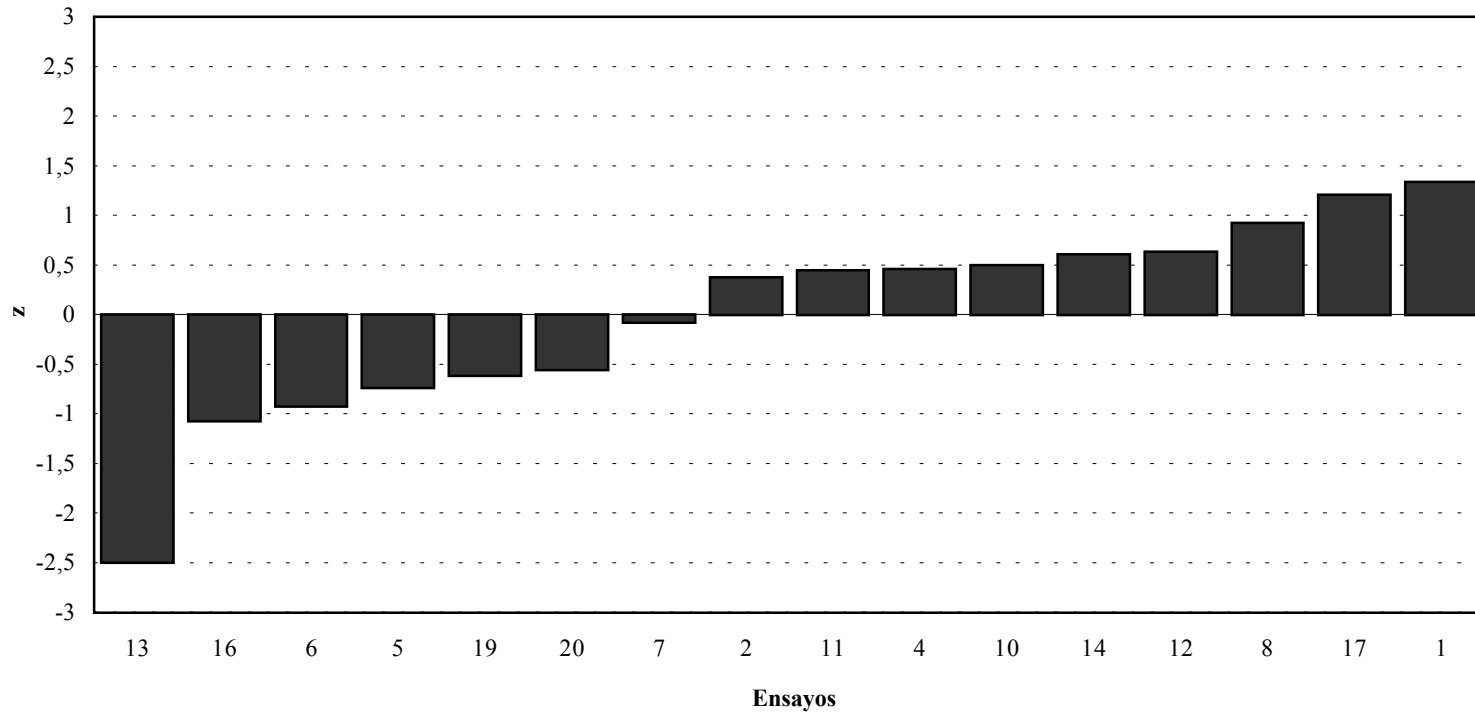
Gráfico 11
Parámetro z - Índice de Diastasa



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
2	-7,3

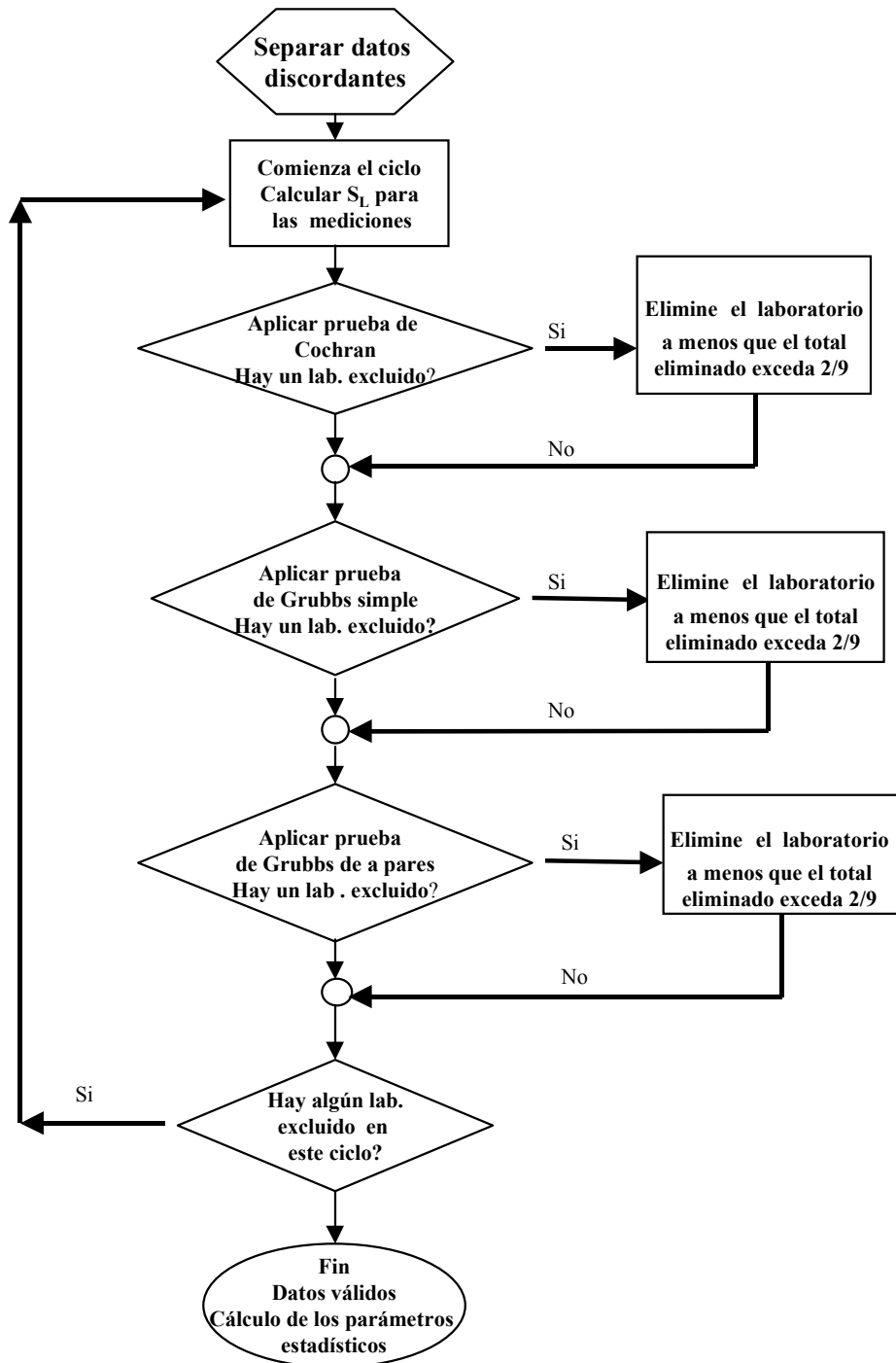
Gráfico 12
Parámetro z - Hidroximetilfurfural



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
15	52,5
9	-4

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 = $[(x_i - x_{ref}) / x_{ref}] 100$

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: $x_i - \text{valor ref.}$ (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 puede considerarse que un sistema analítico “se comporta bien”, 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

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:

$100 \times [1 - (s_b / s)]$ y $100 \times [1 - (s_a / s)]$

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.

BIBLIOGRAFIA

1. ISO 5725. Parts 1-6 (1994). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
2. ISO - CASCO 322 . Proficiency testing by interlaboratory comparisons.
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. ISO/IEC Guide 43-1
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies. ISO/IEC Guide 43-2
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, Second edition (2000).
7. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland 1993.
8. Comisión del Codex Alimentarius Suplemento2 al Vol III Normas del Codex para los azúcares (Miel)
9. Métodos A.O.A.C. 16th. Ed. (1995)