

Instituto Nacional de Tecnología Industrial

Parque Tecnológico Miguelete
Avenida Gral. Paz 5445
Casilla de Correo 157
B1650WAB San Martín, Buenos Aires
Teléfono (54.11) 4724 6200 / 300 / 400
interno: 6323
www.inti.gov.ar
interlab@inti.gov.ar



**Informe Final
Ensayo Interlaboratorio
“Análisis de Miel”
2005**



LISTA DE PARTICIPANTES

Analab Chile S.A.

Exequiel Fernández 3592
Macul, Santiago de Chile
Chile

Asociación de Cooperativas

Argentinas Coop. Ltda.

Calle 4 Fracción 4 Lote 3
Parque Industrial Pilar, Buenos Aires.
Argentina

Cámara Arbitral de Cereales de Bahía Blanca

Saavedra 636 3º piso
Bahía Blanca , Buenos Aires.
Argentina

Fac. de Cs. Naturales, Univ. Nacional de la Patagonia, sede Trelew.

Laboratorio de Palinología y Calidad de Mieles

Roca 115
Trelew, Chubut
Argentina

Facultad de la Alimentación Univ. Nacional de Entre Ríos

Mons. Tavella 1450
Concordia, Entre Ríos
Argentina

Industrial Haedo S.A.

Ruta 202 n° 1787
Don Torcuato, Buenos Aires
Argentina

Instituto Nacional de Alimentos

Estados Unidos 25
Ciudad Autónoma de Buenos Aires
Argentina

Instituto Superior Experimental de Tecnología Alimentaria - ISETA

H. Irigoyen 931
9 de Julio, Buenos Aires
Argentina

IACA Laboratorios – Lab. Apícola.

San Martín 68
Bahía Blanca , Buenos Aires
Argentina

INTA - EEA Rafaela

Ruta Nac. 34 Km. 227
Rafaela, Santa Fe
Argentina

INTI Cereales y Oleaginosas

Av. Gral Paz 5445, Edif.40
San Martín, Buenos Aires
Argentina

INTI Frutas y Hortalizas

Acceso Sur y Aráoz
Luján de Cuyo, Mendoza
Argentina

INTI Neuquén

Mercado Concentrador de Neuquén
Neuquén
Argentina

JLA Argentina S.A.

Bv. Italia 1150
Gral. Cabrera, Córdoba
Argentina

Laboratorio de Análisis Industriales

Ruta Nac n° 11 - Km. 478,7
Argentina

Laboratorio FoodScience S.A.

Condarco 1136
Ciudad Autónoma de Buenos Aires
Argentina

Laboratorio Regional de Salud Ambiental Viedma

Estrada y Lamadrid
Viedma, Río Negro
Argentina

Laboratorio Santa Rosa SRL

Av. Uruguay 1058
Santa Rosa, La Pampa
Argentina

Laboratorio Tecnológico del Uruguay

Av. Italia 6201
Montevideo
Uruguay



MELACROM - Laboratorio de Control de Calidad

Calle 37 n° 215
Mercedes, Buenos Aires
Argentina

MIEL GIBBONS

Marcelo T. De Alvear 788 2° piso
Ciudad Autónoma de Buenos Aires
Argentina

Municipalidad Ciudad de Posadas

3 de Febrero y San Martín
Posadas, Misiones
Argentina

NEXCO S.A.

Viamonte 773 6°B
Ciudad Autónoma de Buenos Aires
Argentina

SGS Argentina S.A. - Laboratorio San Lorenzo

Salta 2116
Ciudad Autónoma de Buenos Aires
Argentina

TransHoney S.A.

Ruta 3 Km 72 1814
Cañuelas, Buenos Aires
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 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 (INTI Cereales y Oleaginosas)

Dra. Celia Puglisi (INTI Programa de Metrología Química)

Lic. Liliana Castro (INTI Programa de Metrología Química)

Tco. Ruy Diego Roa (INTI Cereales y Oleaginosas)



2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1. Preparación de las muestras

La miel homogeneizada y decantada se fraccionó en frascos de aproximadamente 500 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 doce tandas de cuatro frascos cada una (cuarenta y ocho muestras en total), identificándolos 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 las mismas en las instalaciones de INTI-Cereales y Oleaginosas.

Se realizaron pruebas de homogeneidad de las muestras de miel a lo largo de la secuencia correlativa y entre los picos dosificadores.

Para poder enviar las muestras al exterior y, de acuerdo a las exigencias sanitarias para el ingreso de miel en los países limítrofes, fue necesario irradiar las muestras.

Se irradió un lote de 40 muestras en la Planta de Irradiación Semi-Industrial del Centro Atómico Ezeiza (CNEA), de acuerdo al Certificado de Irradiación Solicitud N° 848/05, cuyas fotocopias fueron oportunamente enviadas a cada uno de los laboratorios participantes junto con el instructivo del ensayo Interlaboratorio.

2.2. Homogeneidad

Se verificó la homogeneidad de las muestras realizando un muestreo aleatorio de los recipientes fraccionados, obteniéndose valores satisfactorios de acuerdo con las variaciones asociadas a la repetibilidad.

Se utilizaron como parámetros los valores de hidroximetilfurfural, humedad refractométrica e índice de diastasa.



3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

3.1. Datos enviados

Los resultados, tal como fueron informados por los participantes, pueden observarse en las Tablas 1 y 2.

En los gráficos 1 al 8 se muestran los datos enviados por los participantes, las desviaciones estándar y los valores medios interlaboratorio obtenidos con el procedimiento descrito en el ítem 5, para los parámetros que pudieron ser evaluados estadísticamente.

3.2. Métodos de ensayo

Un resumen de los métodos de ensayo utilizados por los participantes puede verse en la Tabla 3.

4. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

En primer lugar se separaron los datos que se consideraron obviamente inconsistentes.

Los datos restantes se sometieron a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 3. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 4.

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama que figura en el anexo 2.

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. (g/100g)	Desviación estándar interlab. (s_L) (g/100g)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (S_L relativa % (%)
Humedad Refractométrica (g/100g)	16,32	0,35	2,1 %
Cenizas (g/100g)	0,073	0,015	20,5 %
Cenizas conductimétricas (mS/cm)	0,237	0,026	11,0 %
Azúcares reductores (g/100g)	76,1	3,5	4,6 %
Acidez libre (meq/kg)	19,1	2,6	13,6 %
Índice de diastasa	13,0	1,7	13,1 %
HMF (mg/kg)	5,7	1,1	19,3 %
Color Pfund (mm Pfund)	51,6	5,2	10,1 %

En la Tabla 5 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 y los resultados que fueron informados eran muy dispersos. 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 9 al 16.

De acuerdo con la definición dada en el anexo 3, 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

En la tabla siguiente se resume el número de determinaciones satisfactorias, cuestionables y no satisfactorias, evaluadas mediante el parámetro z.

	$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$ Z \geq 3$
Humedad Refractométrica	21	1	2
Cenizas	12	1	---
Cenizas conductimétricas	6	---	---
Azúcares reductores	13	---	---
Acidez libre	15	1	2
Índice de diastasa	8	2	4
HMF	17	1	4
Color Pfund	16	2	1

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

Humedad refractométrica

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

Comercialmente, este parámetro es importante y se establecen límites entre partes para fijar el precio de la miel en función de su valor.

Por otro lado, la norma DIN 10752 establece que dos valores no pueden diferir en más de 0,2 g/100g para el nivel de concentración de la muestra enviada.

En base a estas consideraciones es importante fijar un criterio de aceptación para la dispersión de resultados para mediciones realizadas por un mismo laboratorio en condiciones de repetibilidad.

Se considera entonces que el laboratorio n°1 obtuvo resultados no satisfactorios para este parámetro, ya que si bien el promedio de los datos informados es aceptable, no se puede decir lo mismo de su dispersión.

En el caso del laboratorio n°25, su dispersión está en el límite de aceptación. Se recomienda que controlen su metodología de trabajo para disminuirla.

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%). Esta masa es muy pequeña, y es muy afectada 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 lo que afecta en gran medida la incertidumbre de medición.



Cenizas conductimétricas

Los resultados obtenidos son aceptables.

Color Pfund

Se realizó el tratamiento de los datos informados obtenidos con el colorímetro Pfund. Los datos del resto de los laboratorios se evaluaron utilizando estos datos estadísticos, ya que se trata de metodologías comparables.

No se contó con un número suficiente de datos como para evaluar si existen diferencias significativas entre las diferentes metodologías.

Azúcares reductores

Por tratarse de un componente mayoritario se consideró inaceptable que la diferencia máxima entre los resultados obtenidos por un laboratorio sea mayor que la desviación estándar interlaboratorio (laboratorio n° 17 y laboratorio n° 5 en el límite), dado que esto implica una gran incertidumbre en la medición realizada. Por este motivo se recomienda que los laboratorios ajusten las condiciones de realización del ensayo.

Sacarosa aparente

Aún cuando no se pudo realizar la evaluación estadística debido a la gran dispersión encontrada, podemos decir que para el laboratorio n° 5 la dispersión de resultados es muy grande por lo que tendría que ajustar su metodología de medición. Para el laboratorio n° 23 la suma de azúcares reductores, sacarosa aparente y humedad refractométrica excede el valor del 100%.

Sólidos insolubles

No se pudo realizar la evaluación estadística debido a que muy pocos laboratorios informaron este parámetro y los valores que fueron informados son muy dispersos.

Acidez libre

Los resultados enviados para este parámetro presentaron una desviación alta, si bien ha mejorado respecto del interlaboratorio anterior. Las fuentes de incertidumbre que contribuyen más fuertemente en esta medición son: calibración del material volumétrico, valoración de soluciones, velocidad de titulación y determinación del punto final.

Índice de diastasa

Los valores informados fueron muy dispersos.

Los laboratorios 4 y 23 utilizaron 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. El valor informado es 64 que de acuerdo al método utilizado por los participantes corresponde a un índice de diastasa de 15,22 a 27,25. No obstante dichos laboratorios no fueron evaluados estadísticamente.

Los laboratorios n° 1, 17, 20 y 25, aún cuando obtuvieron valores de z satisfactorios, deberían ajustar su metodología para disminuir la dispersión de sus replicados (repetibilidad).

Hidroximetilfurfural

El laboratorio 23 utilizó un método semicuantitativo que como se mencionó anteriormente, si bien es aceptable para realizar una evaluación rápida de la miel, no lo es para informar como resultado analítico de la determinación.



Usando el mismo criterio que para humedad refractométrica y utilizando como referencia la norma IRAM 15937-2 (correspondiente a la DIN 10751) se considera que los resultados informados por el laboratorio n° 5 no son satisfactorios debido a la gran dispersión de sus replicados.

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 2005
Acidez libre (meq/kg)	13,5 %	13,6 %
Índice de Diastasa (UD)	15,8 %	13,1 %
Hidroximetilfurfural (mg/kg)	25,4 %	19,3 %
Cenizas conductimétricas (mS/cm)	6,8 %	11,0 %

En la siguiente tabla pueden compararse los resultados obtenidos en el interlaboratorio organizado por INTI en el año 2003 con los obtenidos en el presente ejercicio.

	Análisis de Miel 2003	Análisis de Miel 2005
	Desviación estándar interlab. relativa porcentual ($s_{L, relativa} \%$)	
Humedad (g/100 g)	1,7 %	2,1 %
Cenizas (g/100 g)	22,6 %	20,5 %
Cenizas conductimétricas (mS/cm)	---	11,0 %
Azúcares reductores (g/100 g)	4,0 %	4,6 %
Acidez libre (meq/kg)	17,1 %	13,6 %
Índice de Diastasa (UD)	9,0 %	13,1 %
Hidroximetilfurfural (mg/kg)	18,3%	19,3 %
Color Pfund (mm Pfund)	---	10,1 %

Una dificultad, reiterada en distintos ejercicios organizados por INTI, radica en la diferente cantidad de cifras significativas utilizadas por los laboratorios en los datos que envían.



El número de cifras significativas con que los laboratorios deben consignar sus resultados queda determinado por la incertidumbre de medición del parámetro en cuestión.

La incertidumbre de medición depende del método, del procedimiento y de las condiciones en que fue realizada la medición en cada laboratorio. Por este motivo, es importante que cada laboratorio evalúe sus propias fuentes de incertidumbre y realice el cálculo de la misma. Para esto es necesario implementar y aplicar las recomendaciones internacionales para la estimación correcta de la incertidumbre de medición, como las citadas en la bibliografía.

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
Tablas y gráficos

TABLA 1
Datos enviados por los participantes

Part. n°	Muestra n°	Humedad Refractométrica (g/100g)			Cenizas (g/100g)			Cenizas conductimétricas (mS/cm)			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	Dato 1	Dato 2	Dato 3
1	23	15,56	15,40	16,2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2	35	16,4	16,4	16,4	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
3	25	16,4	16,4	16,4	n.i.	n.i.	n.i.	0,240	0,241	0,241	77,36	77,32	77,42	1,01	1,42	1,21
4	19	16,2	16,2	16,2	0,057	0,061	0,063	n.i.	n.i.	n.i.	68,49	69,44	69,93	1,37	0,93	0,91
5	34	16,64	16,64	16,55	0,080	0,099	0,074	0,280	0,284	0,280	71,50	72,60	74,54	12,40	7,33	6,37
6	33	16,1	15,9	15,9	n.i.	n.i.	n.i.	0,24	0,24	0,24	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
7	22	16,0 +/- 0,1	16,2 +/- 0,1	16,1 +/- 0,1	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
8	36	17,1	17,0	16,95	n.i.	n.i.	n.i.	0,20	0,20	0,20	77,36	77,36	75,93	n.i.	n.i.	n.i.
9	41	16,3	16,1	16,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	30	16	16	16	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
11	31	16	16	16	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
12	29	16,2	16,2	16,2	0,057	0,059	0,06	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
13*	27	16,0	16,2	16,0	0,06	0,07	0,06	0,017%	0,017%	0,017%	71,3	69,8	70,9	<0,8 *	<0,8 *	<0,8 *
14	40	n.i.	n.i.	n.i.	0,0719	0,0719	0,0698	n.i.	n.i.	n.i.	75,46	76,18	75,87	n.i.	n.i.	n.i.
15	20	16,2	16,3	16,1	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
16	37	15,6	15,6	15,8	0,078	0,074	0,066	n.i.	n.i.	n.i.	78,2	78,9	77,6	3,35	2,61	3,67
17	32	18,0	17,6	18,0	0,06	0,07	0,07	n.i.	n.i.	n.i.	78,85	77,00	82,00	1,47	1,05	1,59
18	45	16,52	16,6	16,52	0,0856	0,089	0,090	n.i.	n.i.	n.i.	78,09	77,17	77,63	3,37	2,90	3,73
19	18	16,4	16,4	16,5	0,11	0,10	0,10	n.i.	n.i.	n.i.	74,9	74,7	75,0	4,0	4,1	3,9
20	38	16,5	16,5	16,5	0,0562	0,0592	0,0622	n.i.	n.i.	n.i.	77,8	78,3	78,0	N/D	N/D	N/D
21	42	16,4	16,4	16,3	0,091	0,088	0,093	0,233	0,233	0,233	76,11	76,10	76,13	1,42	1,56	1,42
22	39	17,20	17,30	17,20	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
23	17	16,2	16,4	16,4	0,03	0,03	0,03	n.i.	n.i.	n.i.	82	82	82	4,1	4,4	4,5
24	24	20,1	20,2	20,1	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
25**	44	16,45	16,45	16,21	0,093	0,043	0,112	0,098 g/100g	0,099 g/100g	0,095 g/100g	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.

n.i.: no informa

NA: No analiza

* El participante n° 13 informa sacarosa total, medida por cromatografía gaseosa, en lugar de sacarosa aparente.

** El participante n° 25 informó los datos de Cenizas conductimétricas convertidos a las unidades mS/cm según

"Determinación del contenido de sustancias minerales" del Dr. Bianchi

Los datos informados son:

Part. n°	Cenizas conductimétricas (mS/cm)		
	Dato 1	Dato 2	Dato 3
25	0,231	0,234	0,225



TABLA 1 (Continuación)
Datos enviados por los participantes

Part. n°	Muestra n°	Sólidos insolubles (g/100g)			Acidez libre (meq/kg)			Índice de Diastasa			Hidroxiacetilfurfural (mg/kg)		
		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	23	NA	NA	NA	21,3	21	20	17,2	16	15,14	5,72	5,72	5,97
2	35	n.i.	n.i.	n.i.	15,42	15,42	15,22	n.i.	n.i.	n.i.	9,59	9,12	9,21
3	25	n.i.	n.i.	n.i.	16,52	16,52	16,47	8,5	8,2	7,5	5,51	5,54	5,39
4*	19	0,003	0,004	0,0025	25,1	27,1	28,3	64	64	64	7,5	6,9	9,8
5	34	n.i.	n.i.	n.i.	9,91	9,98	10,04	24,03	23,98	23,72	4,14	8,93	8,00
6	33	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	7,68	6,9	6,14
7	22	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	5,0 +/- 0,2	5,0 +/- 0,1	5,1 +/- 0,1
8	36	n.i.	n.i.	n.i.	18,9	18,9	18,9	31,6	31,7	31,65	7,0	6,6	6,7
9	41	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	6,0	5,5	6,3
10	30	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
11	31	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	6,0	6,2	6,3
12	29	n.i.	n.i.	n.i.	20,2	20,1	20,2	14,5	14,3	14,3	5,5	5,4	5,1
13	27	0,063	0,062	0,067	28,3	28,4	27,0	5,1	5,2	6,0	9,4	9,1	9,6
14	40	0,0046	0,0052	0,0048	19,13	18,93	19,45	16,8	16,8	18,9	5,6	5,7	5,5
15	20	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
16	37	n.i.	n.i.	n.i.	20,26	20,3	20,2	7,3	6,5	6,6	3,74	3,74	4,49
17	32	n.i.	n.i.	n.i.	21,9	20,8	21,9	14,7	13,4	13,1	5,9	5,8	6,1
18	45	n.i.	n.i.	n.i.	19,0	19,5	19,8	12,24	12,40	12,00	3,30 +/- 1,56	4,19 +/- 1,56	3,60 +/- 1,56
19	18	0,01	0,01	0,01	23,03	22,78	22,89	12,7	12,7	12,7	8,0	7,8	7,8
20	38	n.i.	n.i.	n.i.	17,7	17,9	18,0	12	13	12	12,0	11,6	12,2
21	42	0,006	0,005	0,004	17,95	17,81	17,93	12,2	12,0	11,9	4,4	4,7	4,8
22	39	n.i.	n.i.	n.i.	24,3	24,3	24,2	n.i.	n.i.	n.i.	6,8	7,0	6,8
23**	17	0,005	0,005	0,006	18	18	18	64	64	64	40	40	40
24	24	0,008	0,010	0,006	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	6,1	5,8	6,3
25	44	n.i.	n.i.	n.i.	18,33	18,09	18,12	11,00	10,00	10,00	9,7	9,9	7,6

n.i.: no informa

NA: No analiza

* El participante n° 4 informa que realizó la medición de índice de diastasa con un método semicuantitativo

** El participante n° 23 informa que realizó las mediciones de HMF e índice de diastasa con métodos semicuantitativos



Tabla 2
Datos enviados por los participantes - Color

Part. n°	Muestra n°	Color Pfund (mm Pfund)			Metodología
		Dato 1	Dato 2	Dato 3	
1	23	49,37	50,42	48,32	Pfund
1b	23	45	45	45	Lovibond
2	35	53,3	52,3	52,3	Pfund
3	25	43	43	45	Hanna
4	19	NA	NA	NA	---
5	34	53,6	53,9	52,0	Pfund
6	33	43	43	43	Pfund
7	22	62 +/- 1	63 +/- 1	63 +/- 1	Pfund
8	36	51	52	51	Pfund
9	41	52,4	50,4	49,4	Pfund
10	30	54,8	55,2	55,2	Pfund
11	31	45	46	47	Pfund
12	29	n.i.	n.i.	n.i.	---
13	27	n.i.	n.i.	n.i.	---
14	40	65	65	65	Lovibond
15	20	48	49	49	Hanna
16	37	n.i.	n.i.	n.i.	---
17	32	50	50	50	Lovibond
18	45	47,90	43,50	43,90	Bianchi
19	18	51	52	51	---
20	38	n.i.	n.i.	n.i.	---
21	42	48	48	48	Lovibond
22	39	n.i.	n.i.	n.i.	---
23	17	66,9	67,7	67,6	Pfund
24	24	n.i.	n.i.	n.i.	---
25	44	52,0	52,4	52,0	Pfund

n.i.: no informa

NA: No analiza



TABLA 3
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Humedad Refractométrica	Cenizas	Cenizas conductimétricas
1	Codex Alimentarius	---	---
2	Refractometría. Equipo ATAGO HHR-NE	---	---
3	AOAC 969.38 B (1995)	---	Boletín oficial del Estado n°145 (1986)
4	Codex Alimentarius Vol 131999	---	---
5	Codex Alimentarius 1999	AOAC 44.1.4.05 16 th Ed.	IRAM 15945 (DIN 10753:1994)
6	IRAM 15931: 1994	---	IRAM 15945 (DIN 10753:1994)
7	AOAC 969.38 (2000)	---	---
8	Refractometría	---	---
9	IRAM 15931: 1994	---	---
10	IRAM 1394-2	---	---
11	AOAC 969.38 B	---	---
12	Codex Alimentarius 1999	Codex Alimentarius 1995	---
13	AOAC 969.38 B	AOAC 920.181	Sugar analysis
14	---	Gravimétrico C.A.A. 15.6 – CAC 7.5	---
15	AOAC 969.38 B (1990)	---	---
16	C.A.A. 15.4 (Res 101/89)	C.A.A. 15.6 (Res 101/89)	---
17	International Honey Commission (2002)	International Honey Commission (2002)	---
18	AOAC 969.38 B (1995)	CAC , Supl 2, Vol. 3, 1990	---
19	AOAC 969.38 B	AOAC 920.181	---
20	CAA	CAA	---
21	Refractómetro ABBE 20°C	IRAM 15932	IRAM 15945 (1997)
22	IRAM 15931: 1994 Modificada para refractómetro manual	---	---
23	Refractometría - CAA (Chataway)	Gravimétrico (C.A.A.)	---
24	AOAC 969.38 (2000)	---	---
25	AOAC 969.38 B	International Honey Commission	International Honey Commission (Dr. Bianchi)



TABLA 3 (Continuación)
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Azúcares reductores	Sacarosa aparente	Sólidos insolubles
1	---	---	---
2	---	---	---
3	Codex Alimentarius, Suplemento 2, Vol. 3, año 1990	Codex Alimentarius , Suplemento 2, Vol. 3, año 1990	---
4	C.A.A.A Resol. 101,3.02.89	C.A.A.A Resol. 101,3.02.89	---
5	CAC , Supl 2, Vol. 3, 1990	CAC , Supl 2, Vol. 3, 1990	---
6	---	---	---
7	---	---	---
8	IRAM 15934	---	---
9	---	---	---
10	---	---	---
11	---	---	---
12	---	---	---
13	AOAC 920.183	Cromatografía gaseosa	---
14	IRAM 15934: 1995	---	IRAM 15936: 1994 – CAA 15.5 – CAC 7.4
15	---	---	---
16	Fehling-Causse-Bonnans	Fehling-Causse-Bonnans	---
17	IRAM 15934: 1995	IRAM 15934: 1995	IRAM 15934: 1995
18	CAC , Supl 2, Vol. 3, 1990	CAC , Supl 2, Vol. 3, 1990	---
19	AOAC 920.183	AOAC 954.11	CAA
20	IRAM 15934: 1995	IRAM 15934: 1995	---
21	CAC , Supl 2, Vol. 3, 1a Ed.	CAC , Supl 2, Vol. 3, 1a Ed.	CAAA 15.5
22	---	---	---
23	C.A.A. Fehling (modif. por Soxhlet)	CAA (Walker)	CAA (Norma FAO/OMS)
24	---	---	CAC , Supl 2, Vol. 3, 1990
25	---	---	---



TABLA 3 (Continuación)
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Acidez libre	Indice de Diastasa	Hidroximetilfurfural (HMF)
1	CAAA. Mayo 1999	CAAA. Mayo 1999	IRAM 15937-2:1995 (White)
2	IRAM 15933: 1994	---	Winkler (1995)
3	AOAC 962.19 (1995)	AOAC 958.09 (1995)	AOAC 980.23 (1995)
4	C.A.A.A Resol. 101,3.02.89	Método Bianchi	Winkler (AOAC 1990)
5	AOAC 962.19 (1990)	Codex Alimentarius 1999	AOAC 44.4.15 16 th Ed.
6	---	---	IRAM 15937-1: 1995 (DIN 10751:1992)
7	---	---	HPLC - International Honey Commission (2002)
8	IRAM 15933	Codex Alimentarius (Schade)	IRAM 15937 (White)
9	---	---	HPLC - DIN 10751-3:2002
10	---	---	---
11	---	---	AOAC 980.23
12	Titulación volumétrica	Codex Alimentarius (Schade)	IRAM 15937-2:1995 (White)
13	AOAC 962.19	AOAC 958.09	AOAC 980.23
14	IRAM 15933: 1994 – CAC 7.6 – CAA 15.7	AOAC 958.09	AOAC 980.23 – CAA 15.9B (White)
15	---	---	---
16	C.A.A. 15.7 (Res 101/89)	C.A.A. 15.8 (Res 101/89)	C.A.A. 15.9b (Res 101/89)
17	International Honey Commission (2002)	IRAM 15939: 1995	International Honey Commission (2002)
18	AOAC 962.19 (1990)	AOAC 958.09 (1995)	AOAC 980.23 (2000)
19	AOAC 962.19	AOAC 958.09	AOAC 980.23
20	AOAC 16 th Ed. 1995	CAA	CAA
21	IRAM 15933: 1994	AOAC 958.09 (1995) IRAM 15939	AOAC 980.23 (1995) IRAM 15937-1 y 2
22	AOAC Cap. 13, 14 th Ed. 1984	---	IRAM 15937-1:1995
23	Volumetría - CAA	Método Bianchi	Semicuantitativo Método Bianchi
24	---	---	AOAC 980.23 (2000)
25	AOAC 962.19	AOAC 958.09	AOAC 980.23



Tabla 4
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° part	Humedad Refractométrica (g/100 g)				Cenizas (g/100 g)				Cenizas conductimétricas (mS/cm)				Azúcares reductores (g/100 g)			
	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T
1	15,56	15,40	16,2	C	---	---	---		---	---	---		---	---	---	
2	16,4	16,4	16,4		---	---	---		---	---	---		---	---	---	
3	16,4	16,4	16,4		---	---	---		0,240	0,241	0,241		77,36	77,32	77,42	
4	16,2	16,2	16,2		0,057	0,061	0,063		---	---	---		68,49	69,44	69,93	
5	16,64	16,64	16,55		0,080	0,099	0,074	C	0,280	0,284	0,280		71,50	72,60	74,54	C
6	16,1	15,9	15,9		---	---	---		0,24	0,24	0,24		---	---	---	
7	16,0	16,2	16,1		---	---	---		---	---	---		---	---	---	
8	17,1	17,0	16,95		---	---	---		0,20	0,20	0,20		77,36	77,36	75,93	
9	16,3	16,1	16,1		---	---	---		---	---	---		---	---	---	
10	16	16	16		---	---	---		---	---	---		---	---	---	
11	16	16	16		---	---	---		---	---	---		---	---	---	
12	16,2	16,2	16,2		0,057	0,059	0,06		n.i.	n.i.	n.i.		---	---	---	
13	16,0	16,2	16,0		0,06	0,07	0,06		0,017%	0,017%	0,017%	I	71,3	69,8	70,9	
14	---	---	---		0,0719	0,0719	0,0698		---	---	---		75,46	76,18	75,87	
15	16,2	16,3	16,1		---	---	---		---	---	---		---	---	---	
16	15,6	15,6	15,8		0,078	0,074	0,066		---	---	---		78,2	78,9	77,6	
17	18,0	17,6	18,0	C	0,06	0,07	0,07		---	---	---		78,85	77,00	82,00	C
18	16,52	16,6	16,52		0,0856	0,089	0,090		---	---	---		78,09	77,17	77,63	
19	16,4	16,4	16,5		0,11	0,10	0,10		---	---	---		74,9	74,7	75,0	
20	16,5	16,5	16,5		0,0562	0,0592	0,0622		---	---	---		77,8	78,3	78,0	
21	16,4	16,4	16,3		0,091	0,088	0,093		0,233	0,233	0,233		76,11	76,10	76,13	
22	17,20	17,30	17,20		---	---	---		---	---	---		---	---	---	
23	16,2	16,4	16,4		0,03	0,03	0,03	I	---	---	---		82	82	82	
24	20,1	20,2	20,1	G	---	---	---		---	---	---		---	---	---	
25	16,45	16,45	16,21		0,093	0,043	0,112	C	0,231	0,234	0,225		---	---	---	

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

I: datos considerados como inconsistentes



Tabla 4 (cont.)
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° part	Acidez libre (meq/kg)				Indice de Diastasa				Hidroximetilfurfural (mg/kg)				Color Pfund (mm Pfund)			
	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T
1	21,3	21	20	C	17,2	16	15,14		5,72	5,72	5,97		49,37	50,42	48,32	
2	15,42	15,42	15,22		---	---	---		9,59	9,12	9,21	I	53,3	52,3	52,3	
3	16,52	16,52	16,47		8,5	8,2	7,5	I	5,51	5,54	5,39		43	43	45	
4	25,1	27,1	28,3	C	64	64	64	I	7,5	6,9	9,8	C	---	---	---	
5	9,91	9,98	10,04	I	24,03	23,98	23,72	I	4,14	8,93	8,00	C	53,6	53,9	52,0	
6	---	---	---		---	---	---		7,68	6,9	6,14	C	43	43	43	
7	---	---	---		---	---	---		5,0	5,0	5,1		62	63	63	
8	18,9	18,9	18,9		31,6	31,7	31,65	I	7,0	6,6	6,7		51	52	51	
9	---	---	---		---	---	---		6,0	5,5	6,3		52,4	50,4	49,4	
10	---	---	---		---	---	---		---	---	---		54,8	55,2	55,2	
11	---	---	---		---	---	---		6,0	6,2	6,3		45	46	47	
12	20,2	20,1	20,2		14,5	14,3	14,3		5,5	5,4	5,1		---	---	---	
13	28,3	28,4	27,0	I	5,1	5,2	6,0	I	9,4	9,1	9,6	I	---	---	---	
14	19,13	18,93	19,45	C	16,8	16,8	18,9	I	5,6	5,7	5,5		65	65	65	
15	---	---	---		---	---	---		---	---	---		48	49	49	
16	20,26	20,3	20,2		7,3	6,5	6,6	I	3,74	3,74	4,49		---	---	---	
17	21,9	20,8	21,9	C	14,7	13,4	13,1		5,9	5,8	6,1		50	50	50	
18	19,0	19,5	19,8	C	12,24	12,40	12,00		3,30	4,19	3,60		47,90	43,50	43,90	
19	23,03	22,78	22,89		12,7	12,7	12,7		8,0	7,8	7,8		51	52	51	
20	17,7	17,9	18,0		12	13	12		12,0	11,6	12,2	I	---	---	---	
21	17,95	17,81	17,93		12,2	12,0	11,9		4,4	4,7	4,8		48	48	48	
22	24,3	24,3	24,2		---	---	---		6,8	7,0	6,8		---	---	---	
23	18	18	18		64	64	64	I	40	40	40	I	66,9	67,7	67,6	I
24	---	---	---		---	---	---		6,1	5,8	6,3		---	---	---	
25	18,33	18,09	18,12		11,00	10,00	10,00		9,7	9,9	7,6	C	52,0	52,4	52,0	

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

I: datos considerados como inconsistentes



Tabla 5
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio

n° part	Humedad Refractométrica (g/100 g)		Cenizas (g/100 g)		Cenizas conductimétricas (mS/cm)		Azúcares reductores (g/100 g)	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	15,72	-3,7	---	---	---	---	---	---
2	16,40	0,5	---	---	---	---	---	---
3	16,40	0,5	---	---	0,241	1,3	77,4	1,7
4	16,20	-0,7	0,060	-17,8	---	---	69,3	-8,9
5	16,61	1,8	0,084	14,9	0,281	18,5	72,9	-4,2
6	15,97	-2,2	---	---	0,240	1,1	---	---
7	16,10	-1,3	---	---	---	---	---	---
8	17,02	4,3	---	---	0,200	-15,8	76,9	1,1
9	16,17	-0,9	---	---	---	---	---	---
10	16,00	-2,0	---	---	---	---	---	---
11	16,00	-2,0	---	---	---	---	---	---
12	16,20	-0,7	0,059	-20,1	---	---	---	---
13	16,07	-1,6	0,063	-13,7	---	---	70,7	-7,1
14	---	---	0,071	-3,0	---	---	75,8	-0,3
15	16,20	-0,7	---	---	---	---	---	---
16	15,67	-4,0	0,073	-1,0	---	---	78,2	2,8
17	17,87	9,5	0,067	-9,2	---	---	79,3	4,2
18	16,55	1,4	0,088	20,2	---	---	77,6	2,0
19	16,43	0,7	0,103	40,8	---	---	74,9	-1,6
20	16,50	1,1	0,059	-19,3	---	---	78,0	2,6
21	16,37	0,3	0,091	23,5	0,233	-1,9	76,1	0,0
22	17,23	5,6	---	---	---	---	---	---
23	16,33	0,1	0,030	-59,1	---	---	82,0	7,8
24	20,13	23,4	---	---	---	---	---	---
25	16,37	0,3	0,083	12,6	0,230	-3,2	---	---



Tabla 5 (cont.)
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio

n° part	Acidez libre (meq/kg)		Indice de Diastasa		Hidroximetilfurfural (mg/kg)		Color Pfund (mm Pfund)	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	20,77	8,7	16,11	24,1	5,80	2,2	49,4	-4,3
2	15,35	-19,7	---	---	9,31	63,8	52,6	2,0
3	16,50	-13,6	8,07	-37,9	5,48	-3,5	43,7	-15,4
4	26,83	40,4	---	---	8,07	42,0	---	---
5	9,98	-47,8	23,91	84,2	7,02	23,7	53,2	3,0
6	---	---	---	---	6,91	21,6	43,0	-16,7
7	---	---	---	---	5,03	-11,4	62,7	21,4
8	18,90	-1,1	31,65	143,8	6,77	19,1	51,3	-0,5
9	---	---	---	---	5,93	4,5	50,7	-1,7
10	---	---	---	---	---	---	55,1	6,7
11	---	---	---	---	6,17	8,6	46,0	-10,9
12	20,17	5,5	14,37	10,7	5,33	-6,1	---	---
13	27,90	46,0	5,43	-58,1	9,37	64,9	---	---
14	19,17	0,3	17,50	34,8	5,60	-1,4	65,0	25,9
15	---	---	---	---	---	---	48,7	-5,7
16	20,25	6,0	6,80	-47,6	3,99	-29,8	---	---
17	21,53	12,7	13,73	5,8	5,93	4,5	50,0	-3,1
18	19,43	1,7	12,21	-5,9	3,70	-34,9	45,1	-12,6
19	22,90	19,8	12,70	-2,2	7,87	38,5	51,3	-0,5
20	17,87	-6,5	12,33	-5,0	11,93	110,1	---	---
21	17,90	-6,3	12,03	-7,3	4,63	-18,4	48,0	-7,0
22	24,27	27,0	---	---	6,87	20,9	---	---
23	18,00	-5,8	---	---	---	---	67,4	30,6
24	---	---	---	---	6,07	6,8	---	---
25	18,18	-4,9	10,33	-20,4	9,07	59,6	52,1	1,0

Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - Humedad refractométrica

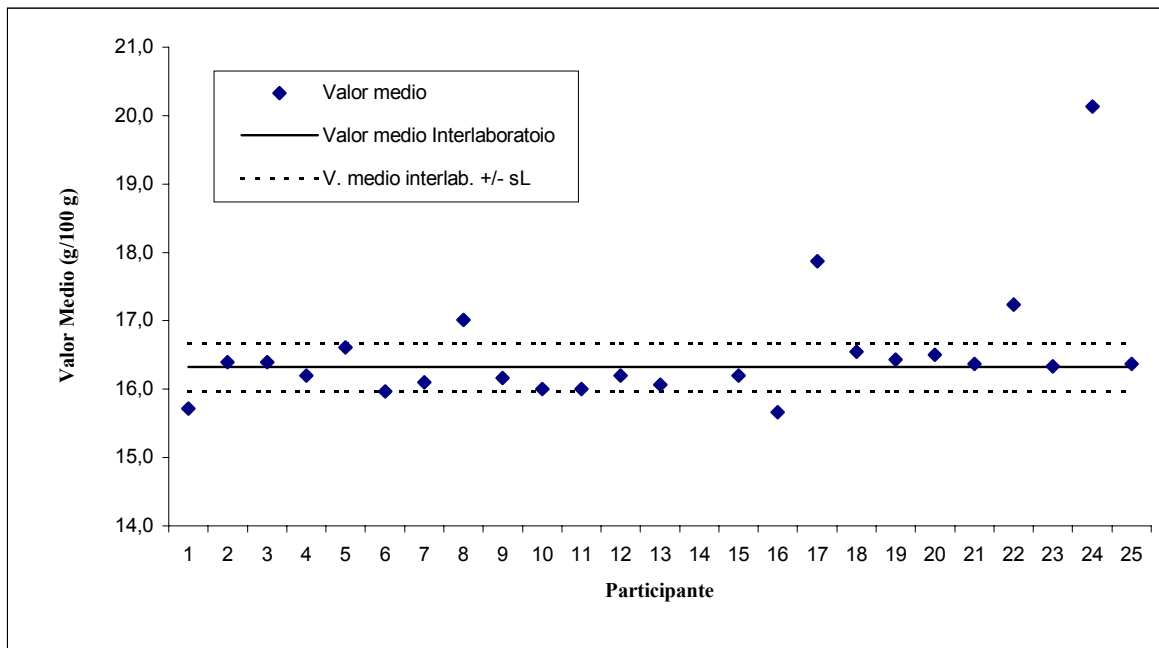


Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Cenizas

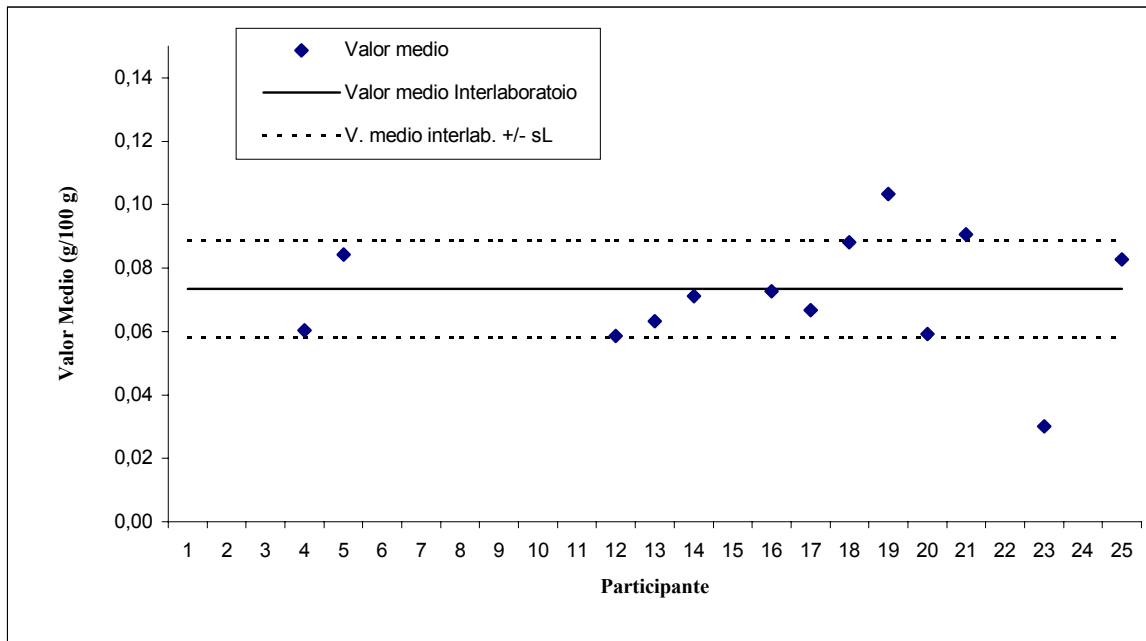
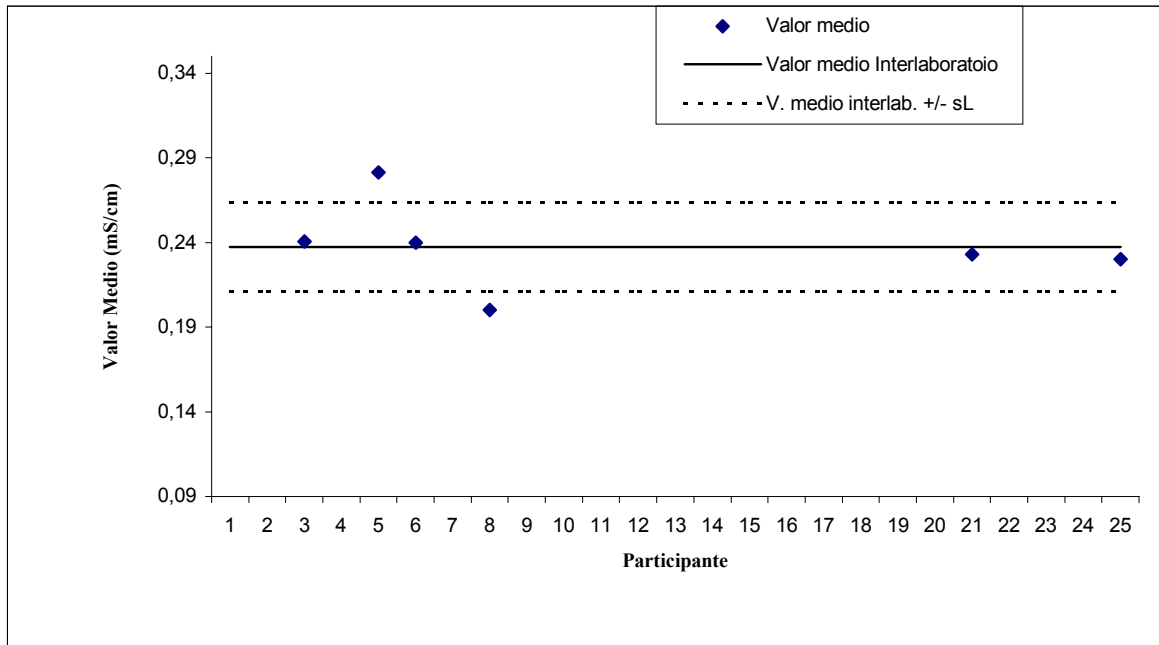


Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - Cenizas conductimétricas



Laboratorio cuyo valor está expresado en otras unidades:

n° part.	Valor medio
13	0,017%

Gráfico 4
Datos enviados por los participantes - Azúcares reductores

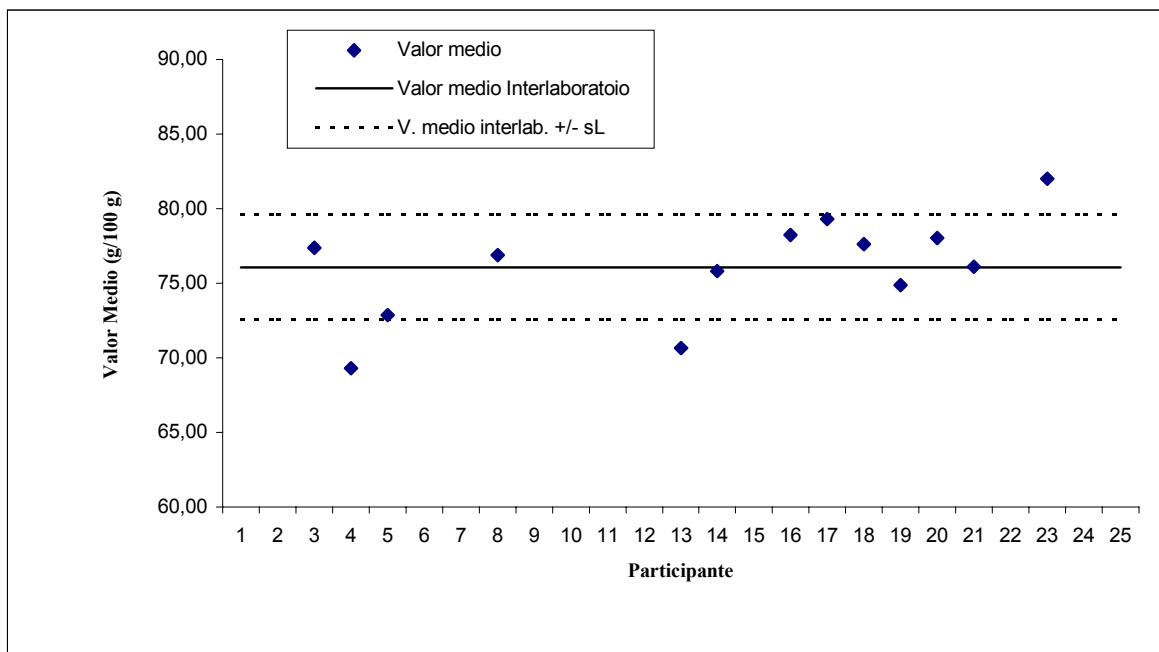


Gráfico 5
Datos enviados por los participantes - Acidez libre

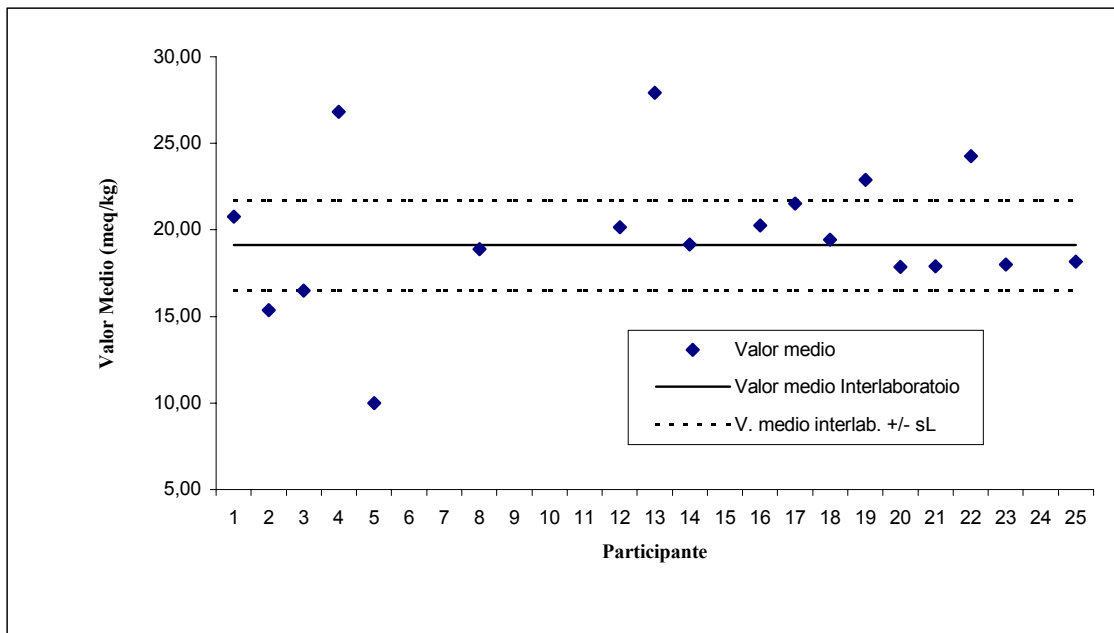
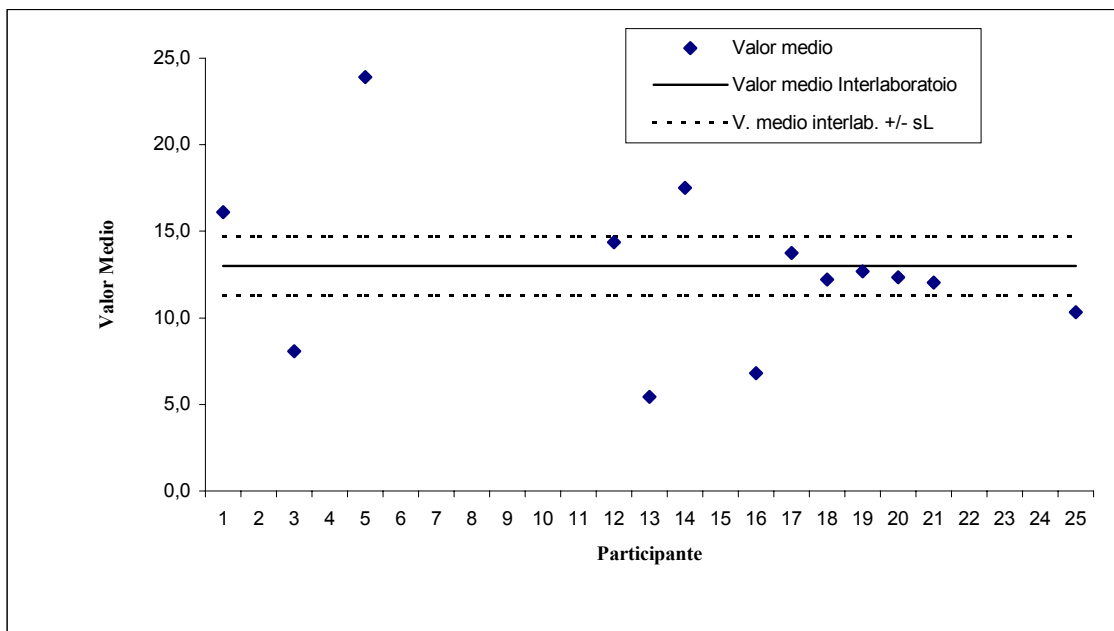


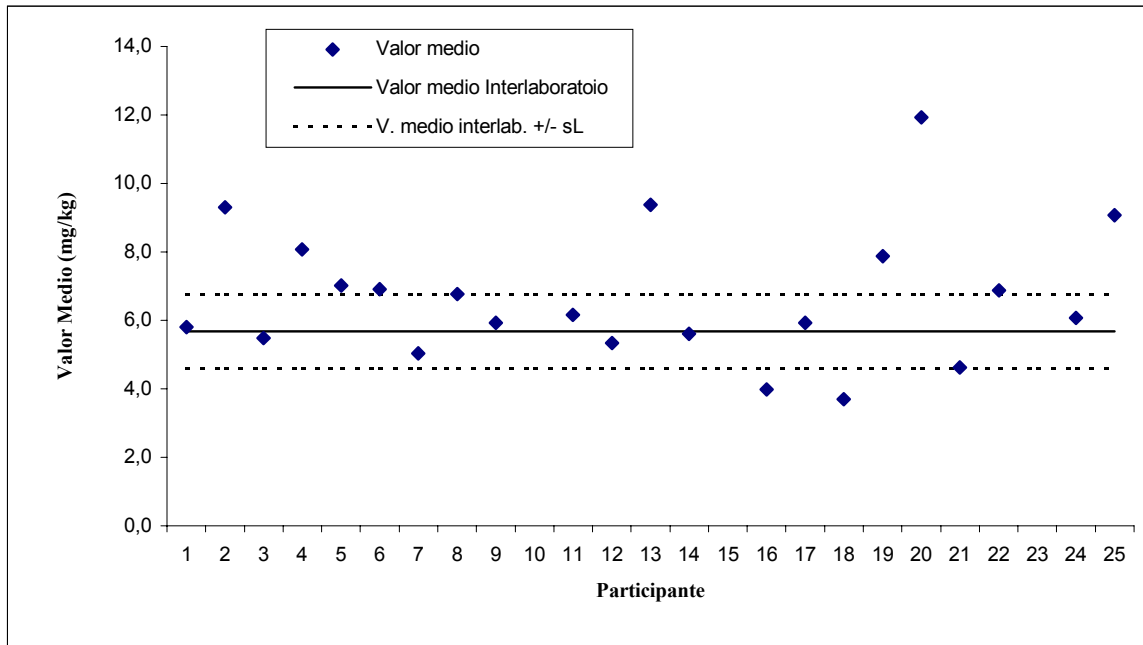
Gráfico 6
Datos enviados por los participantes - Índice de diastasa



Laboratorios cuyos valores están expresados en otras unidades:

n° part.	V. Medio
4	64,0
23	64,0

Gráfico 7
Datos enviados por los participantes - Hidroximetilfurfural



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	V. Medio
23	40,0

Gráfico 8
Datos enviados por los participantes - Color Pfund

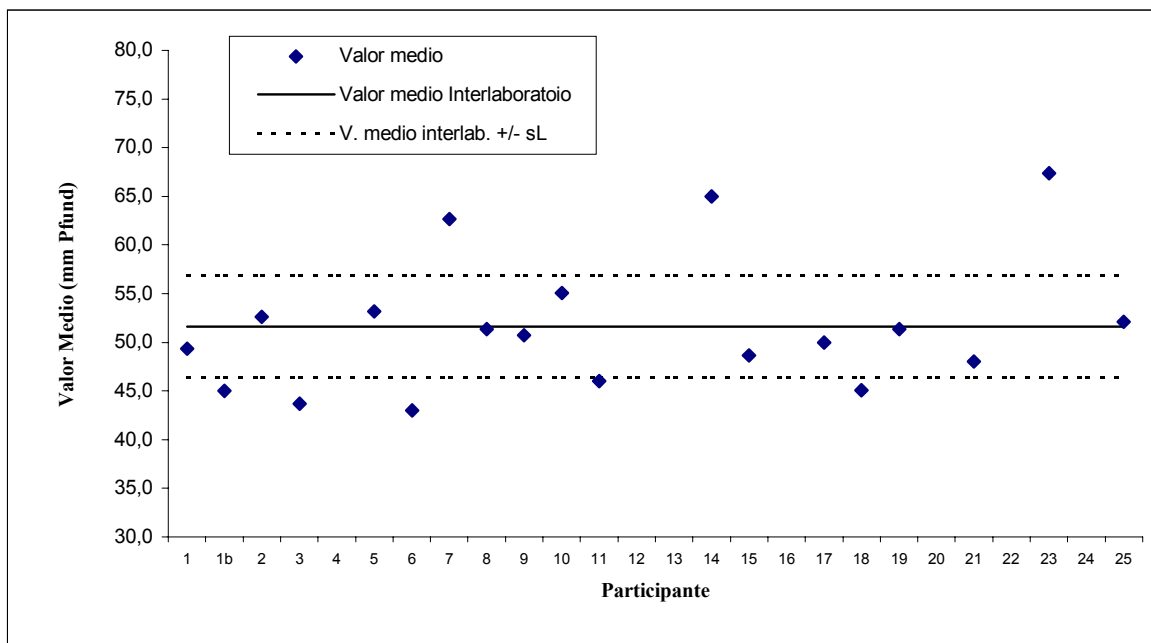
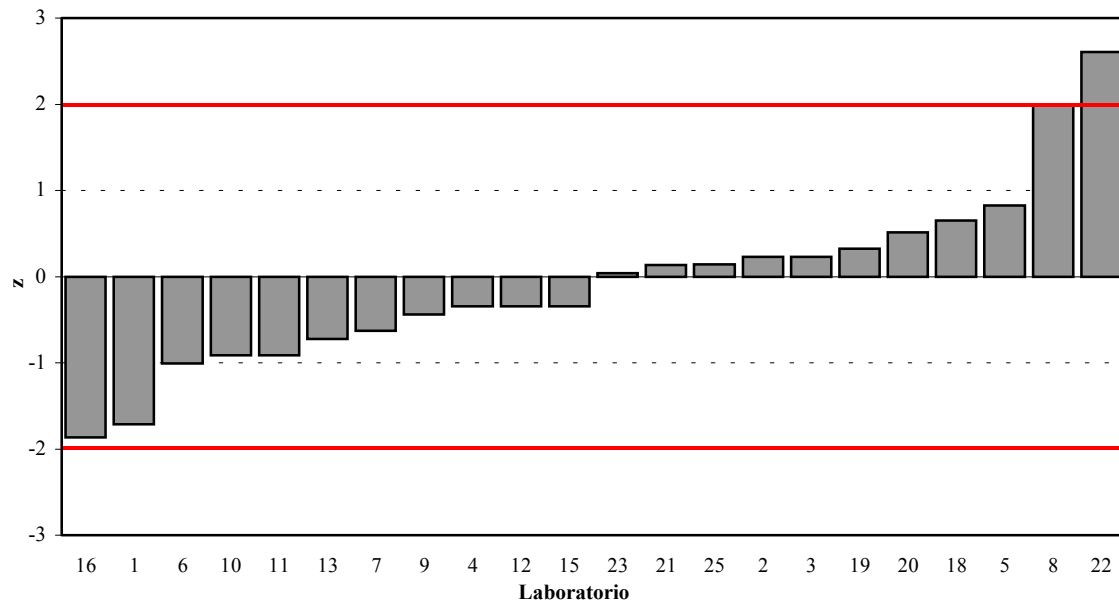




Gráfico 9
Parámetro z - Humedad refractométrica



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

n° part.	z
17	4,4
24	10,9

Gráfico 10
Parámetro z - Cenizas

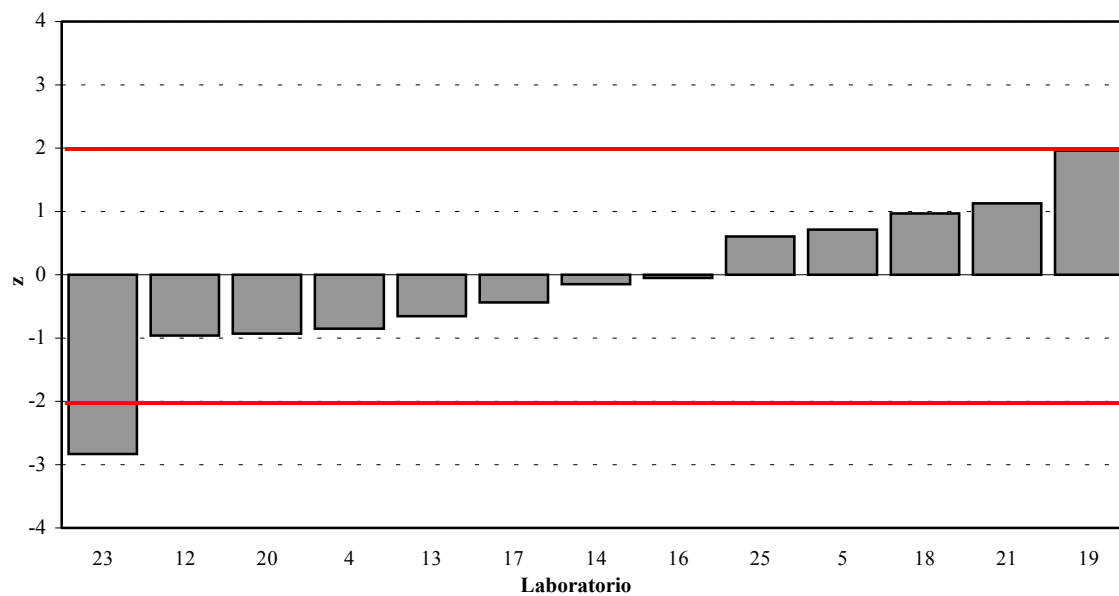




Gráfico 11
Parámetro z - Cenizas conductimétricas

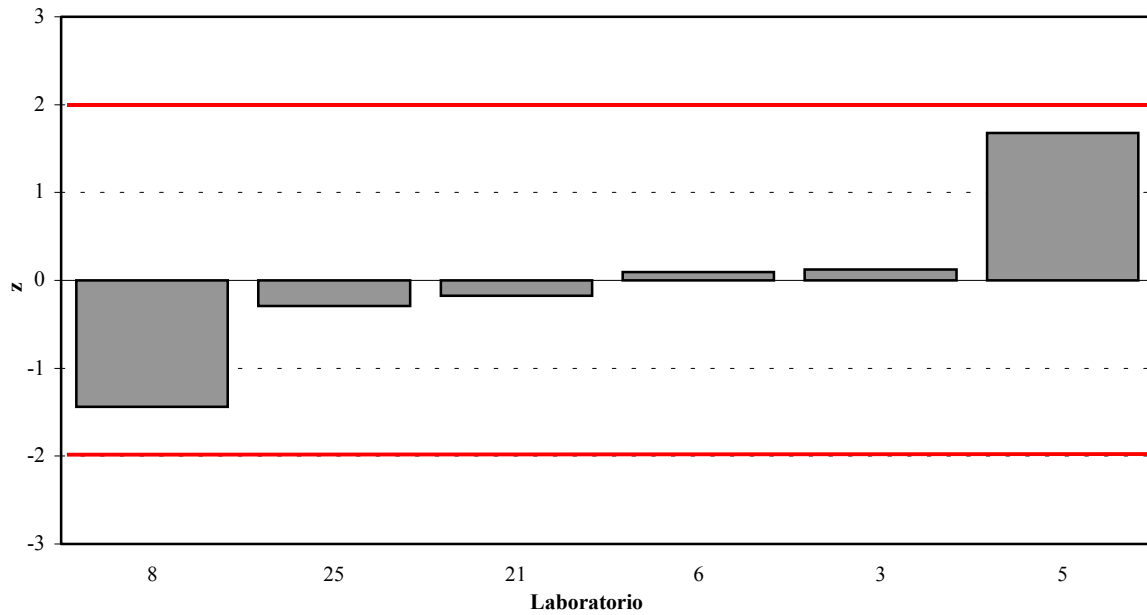


Gráfico 12
Parámetro z - Azúcares reductores

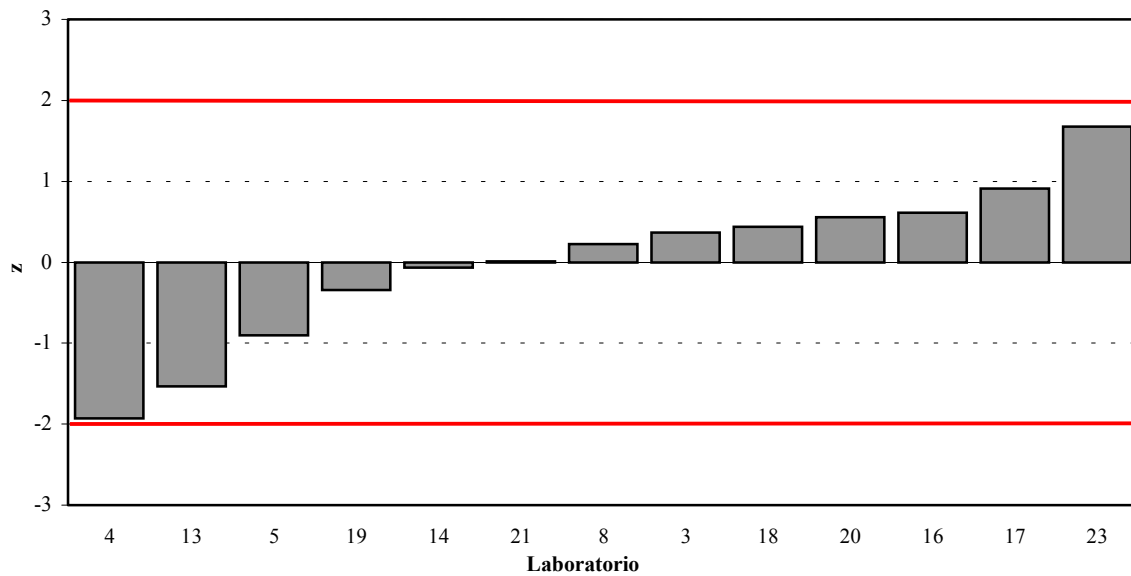




Gráfico 13
Parámetro z - Acidez libre

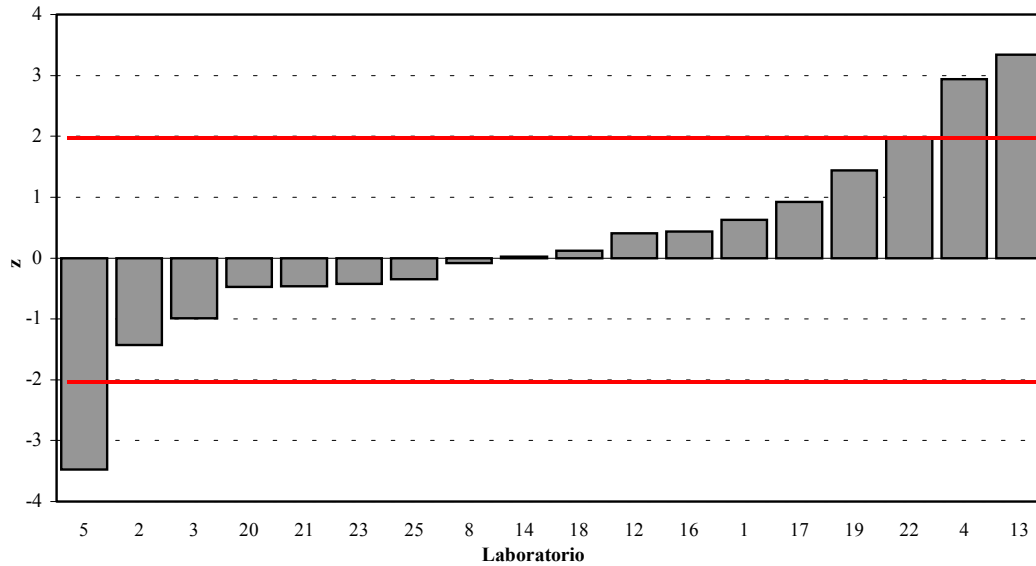
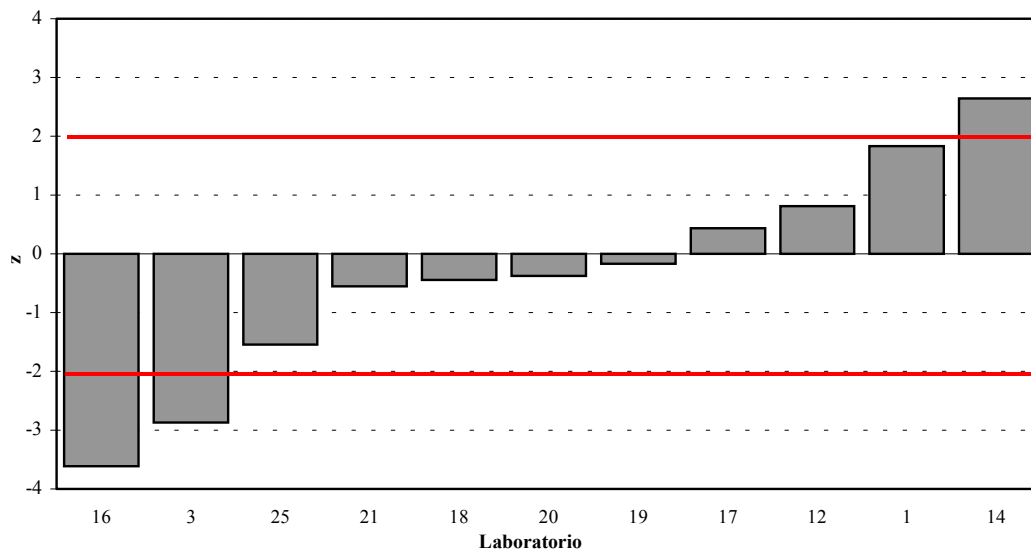


Gráfico 14
Parámetro z - Índice de diastasa

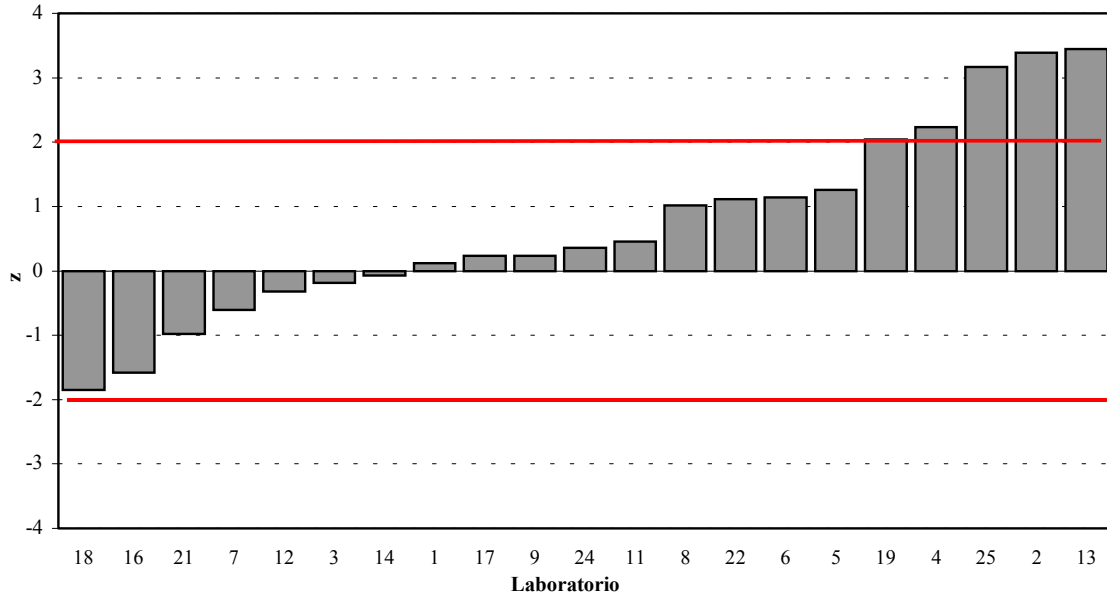


Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

n° part.	z
13	-4,4
5	6,4
8	10,9



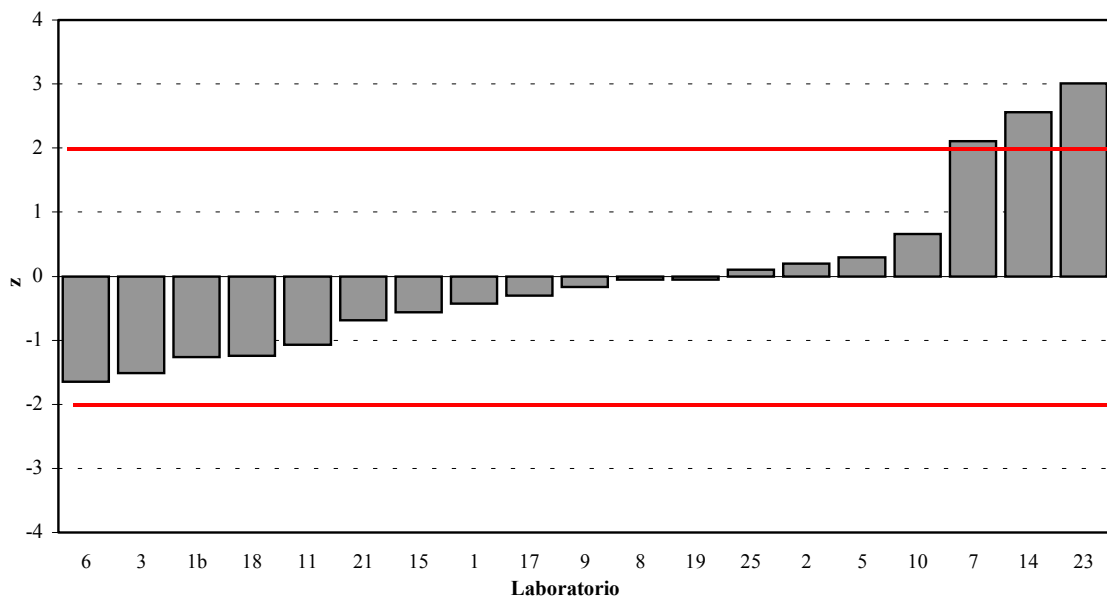
Gráfico 15
Parámetro z - Hidroximetilfurfural



Laboratorio cuyo valore excede el ámbito del gráfico:

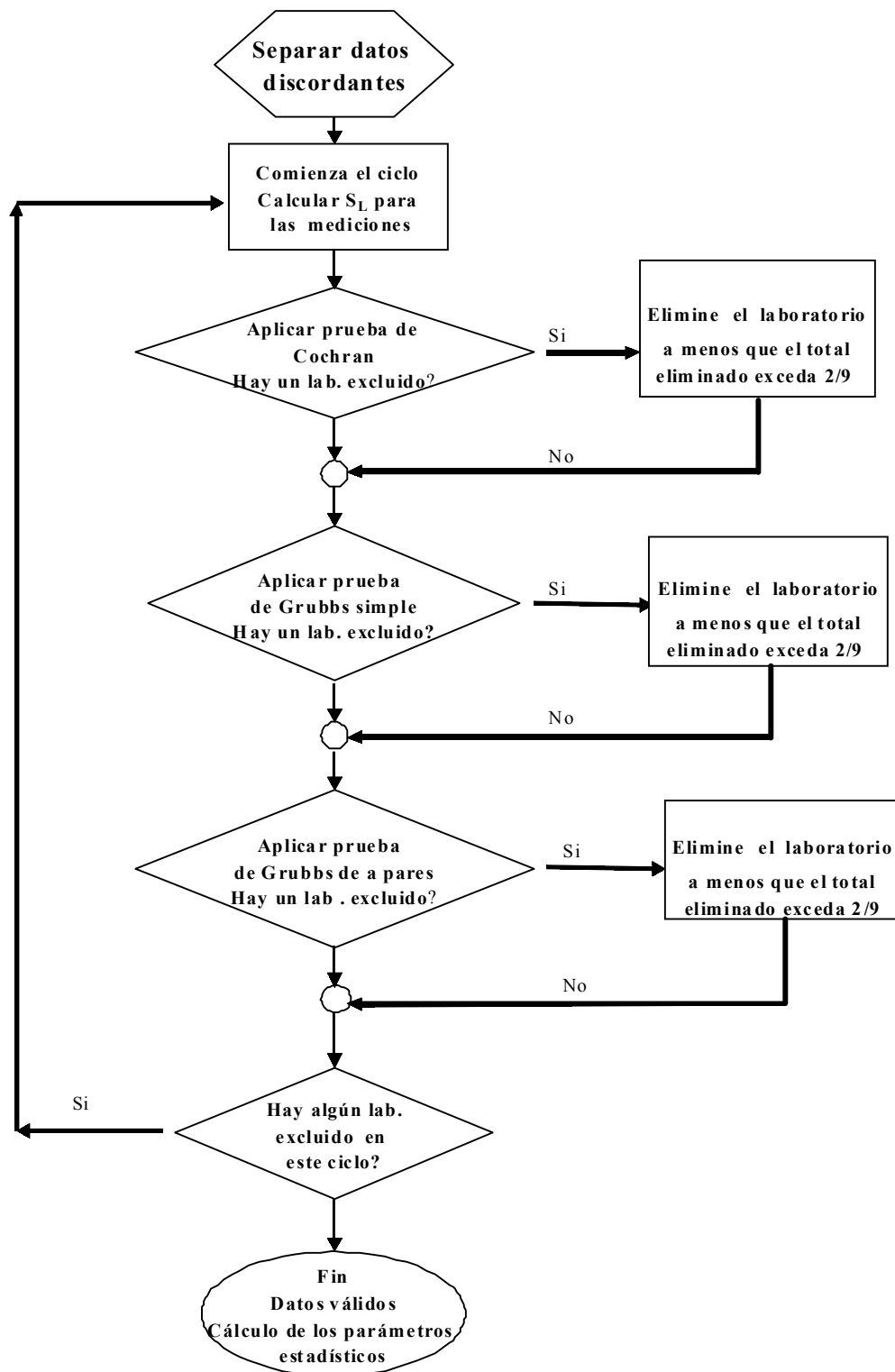
n° part.	z
20	5,8

Gráfico 16
Parámetro z - Color Pfund





ANEXO 2 Diagrama del tratamiento estadístico de los datos





ANEXO 3

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.

Desviación estándar de repetibilidad: Es la desviación 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.

Desviación estándar de la reproducibilidad: Es la desviación estándar de resultados de ensayos obtenidos en condiciones de reproducibilidad. Es un parámetro de 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 reproducibilidad.



Tratamiento de los resultados

Definiciones Generales

n = número de datos

x_i = datos

Valor medio = $\bar{x} =$ media aritmética = $(\sum x_i) / n$

Desviación estándar = $S_d = [\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)]^{1/2}$

% de desviación respecto del valor medio = $[(x_i - \bar{x}) / \bar{x}] 100$

% de desviación respecto del valor de referencia = $[(x_i - \text{val. ref.}) / \text{val. ref.}] 100$

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: $x_i - \text{val. ref.}$ (5).

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

El valor de la desviación estándar que se utiliza puede ser fijado a priori por acuerdo de los participantes basándose en expectativas de desempeño. También puede ser estimado a partir de los resultados del interlaboratorio luego de eliminar los datos discordantes 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 una desviación estándar unitaria. 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 la desviación estándar de esos L promedios (designada como la s original). Se calcula la desviación estándar 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 la desviación estándar como sigue:

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



El más alto 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 desviaciones 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. www.gencat.net
9. http://www.inti.gov.ar/interlaboratorios/informes/Informe_Final_Miel_2003.pdf