

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](http://www.inti.gov.ar)  
[interlab@inti.gov.ar](mailto:interlab@inti.gov.ar)



---

## INFORME FINAL

### ENSAYO INTERLABORATORIO “Análisis de Miel”

2006

---



## LISTA DE PARTICIPANTES

**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

**Estancia La Elisa S.A.**  
Lavalle 710, 7º piso  
Ciudad Autónoma de Buenos Aires  
Argentina

**Facultad de Ciencias de la Alimentación Univ. Nacional de Entre Ríos**  
Mons. Tavella 1450  
Concordia, Entre Ríos  
Argentina

**Fares Tale Instituto de Análisis.**  
Rivadavia 3331  
Mar del Plata, Buenos Aires  
Argentina

**IACA Laboratorios – Lab. Apícola**  
San Martín 68  
Bahía Blanca, Buenos Aires  
Argentina

**Instituto Superior Experimental de Tecnología Alimentaria - ISETA**  
H. Irigoyen 931  
9 de Julio, 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 1511  
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 Central Regional de Mérida.**  
Km. 4,5. Ant. Carret. Mérida-Motul  
Mérida. Yucatán.  
México.

**Laboratorio de Análise de Alimentos da Faculdade de Ciências Farmacéuticas da Universidade de Sao Paulo.**  
Av. Prof. Lineu Prestes 580. Bloco 14  
Sao Paulo- SP  
Brasil.

**MELACROM - Laboratorio de Control de Calidad**  
Calle 37 N° 215  
Mercedes, Buenos Aires  
Argentina

**MIEL GIBBONS**  
Marcelo T. de Alvear 788 2º piso  
Ciudad Autónoma de Buenos Aires  
Argentina

**NEXCO S.A.**  
Calle 223, entre 228 y 230  
Lobos, Buenos Aires  
Argentina

**SGS Argentina S.A.**  
Adolfo Alsina 1382  
Ciudad Autónoma de Buenos Aires  
Argentina



**Universidad del Centro Educativo  
Latinoamericano - UCEL.**

Av. Pellegrini 1332  
Rosario, Santa Fe  
Argentina

**Universidad Nacional del Centro de la Provincia  
de Buenos Aires - Laboratorio de calidad de  
Miel.**

Campus Universitario FCV.  
UNCPBA  
Tandil, Buenos Aires.  
Argentina

**Universidad Nacional de Río Cuarto.**

Ruta 8. Km.601  
Río Cuarto, Córdoba.  
Argentina



## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
<b>2. MUESTRAS ENVIADAS</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Preparación de las muestras</b>	<b>6</b>
<b>3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES</b>	<b>6</b>
<b>3.1. Datos enviados</b>	<b>6</b>
<b>3.2. Métodos de ensayo</b>	<b>6</b>
<b>4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS</b>	<b>7</b>
<b>5. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS</b>	<b>7</b>
<b>6. COMENTARIOS</b>	<b>8</b>
<b>ANEXO 1</b>	<b>13</b>
<b>ANEXO 2</b>	<b>32</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>35</b>



## 1. INTRODUCCIÓN

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)

Anal. Qco. Industrial 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 300 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 tomaron 64 muestras en total, se descartaron las tres primeras tandas de cuatro muestras cada una. Luego se tomaron trece tandas de cuatro frascos cada una, 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 verificó la homogeneidad de las muestras realizando un muestreo aleatorio de los recipientes fraccionados. Se evaluó que no hubiera diferencias significativas a lo largo de la secuencia de llenado correlativa ni entre los distintos picos dosificadores.

Para evaluar la homogeneidad se midieron los parámetros hidroximetilfurfural, humedad refractométrica e índice de diastasa.

Como criterio de homogeneidad se acepta que las variaciones entre muestras sean estadísticamente comparables a la repetibilidad del método de análisis.

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

Se irradiaron en la Planta de Irradiación Semi-Industrial del Centro Atómico Ezeiza (CNEA), de acuerdo al Certificado de Irradiación Solicitud N° 1224/06, cuyas fotocopias fueron oportunamente enviadas a cada uno de los laboratorios participantes junto con el instructivo del ensayo Interlaboratorio.

## **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 ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

En primer lugar se separaron los datos que se consideraron obviamente inconsistentes. En la etapa siguiente se procedió al análisis estadístico. Para ello se tuvieron en cuenta los laboratorios que enviaron un número de replicados igual a tres.

A estos datos se los sometió a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 2. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 4.

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 <sub>L</sub> ) (g/100g)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (s <sub>L</sub> relativa %) (%)
Humedad Refractométrica (g/100g)	16,1	0,6	3,7 %
Cenizas (g/100g)	0,094	0,018	19,1 %
Cenizas conductimétricas (mS/cm)	0,288	0,028	9,6 %
Azúcares reductores (g/100g)	75,0	2,1	2,8 %
Acidez libre (meq/kg)	21,5	3,5	16,3 %
Índice de diastasa	16,9	1,7	10,1 %
HMF (mg/kg)	12,7	2,7	20,9 %
Color Pfund (mm Pfund)	60,8	5,7	9,3 %

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, sólidos insolubles, prolina y fructosa, glucosa y sacarosa por HPLC no pudo realizarse el análisis estadístico de los resultados. Esto se debió a que muy pocos participantes realizaron estas determinaciones. En el caso de la sacarosa aparente, además de contar con pocos datos, la dispersión encontrada fue elevada.

#### 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:

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

$x_{\text{ref}}$  = 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 2, 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$
<b>Humedad Refractométrica</b>	19	2	-
<b>Cenizas</b>	9	2	1
<b>Cenizas conductimétricas</b>	6	-	1
<b>Azúcares reductores</b>	10	-	1
<b>Acidez libre</b>	16	1	1
<b>Índice de diastasa</b>	8	-	2
<b>HMF</b>	18	-	2
<b>Color Pfund</b>	17	1	-

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





### **Humedad refractométrica**

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

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° 10 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.

Los laboratorios n° 9 y 12 deberían revisar la metodología empleada dado que para los valores informados el valor de z obtenido es mas que el doble del z promedio obtenido por el resto de los participantes.

### **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.

El laboratorio n° 21 debería revisar la metodología empleada dado que para los valores informados el valor de z obtenido es casi 5 veces mayor que el z promedio obtenido por el resto de los participantes.

### **Cenizas conductimétricas**

Los resultados obtenidos son aceptables.

El laboratorio n° 19 debería revisar la metodología empleada dado que para los valores informados el valor de z obtenido es casi 7 veces mayor que el z promedio obtenido por el resto de los participantes.

### **Azúcares reductores**

Este parámetro fue el que dio la menor dispersión de resultados en este ejercicio. El valor de desviación estándar interlaboratorio obtenido resultó 1,6 veces menor que el obtenido en el ejercicio interlaboratorio del año 2005.

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 dado que esto implica una gran incertidumbre en la medición realizada. Por este motivo se considera que el resultado del laboratorio n° 24 fue no satisfactorio por lo que se recomienda que ajuste las condiciones de realización del ensayo.

El laboratorio n° 21 debería revisar la metodología empleada dado que para los valores informados el valor de z obtenido es casi 9 veces mayor que el z promedio obtenido por el resto de los participantes.

### **Acidez libre**

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

El laboratorio n° 15 debería revisar la metodología empleada dado que para los valores informados el valor de z obtenido es casi 5 veces mayor que el z promedio obtenido por el resto de los participantes.

### **Índice de diastasa**

La desviación estándar interlaboratorio relativa porcentual obtenida para este parámetro ha mejorado respecto del interlaboratorio anterior.

El laboratorio n° 27 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. Por este motivo este laboratorio no fue evaluado estadísticamente. El valor informado es 128 que de acuerdo al método utilizado por el participante corresponde a un índice de diastasa de 33,48 a 67,87, por lo que de todas maneras resultaría un valor no satisfactorio.

El laboratorio n° 15, aún cuando obtuvo un valor de z satisfactorio, debería ajustar su metodología para disminuir la dispersión de sus replicados (repetibilidad).

Los laboratorios n° 7 y 21 deberían revisar la metodología empleada dado que para los valores informados el valor de z obtenido es casi 9 y 5 veces mayor, respectivamente, que el z promedio obtenido por el resto de los participantes.

### **Hidroximetilfurfural**

Los resultados enviados para este parámetro presentaron una desviación alta.

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 los laboratorios n° 24 y 25 no son satisfactorios debido a la gran dispersión de sus replicados, por lo que deberían revisar su metodología.

Los laboratorios n° 5 y 27 deberían revisar la metodología empleada dado que para los valores informados el valor de z obtenido es casi 7 y 3 veces mayor, respectivamente, que el z promedio obtenido por el resto de los participantes.

## Color Pfund

Hasta el presente el método de Pfund es el aceptado para la medición de color en la comercialización de la miel aunque se están tratando de utilizar métodos alternativos.

Por este motivo el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio calculados para este parámetro se obtuvieron a partir de los datos de los participantes que utilizaron el colorímetro Pfund. Estos datos estadísticos fueron utilizados para evaluar los resultados informados por el resto de los laboratorios.

Aunque se cuenta con pocos datos como para hacer una evaluación de la equivalencia de los diferentes métodos se observa que en este caso los datos obtenidos son comparables.

El laboratorio nº 23 debería revisar la metodología empleada dado que para los valores informados el valor de z obtenido esta por encima del valor considerado como satisfactorio.

## Comparación con otros ejercicios

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](http://www.gencat.net)).

Parámetros	Desviación estándar interlab. relativa porcentual	
	Programa INTER2000 España	Análisis de Miel 2006
Acidez libre (meq/kg)	13,5 %	16,3 %
Índice de Diastasa (UD)	15,8 %	10,1 %
Hidroximetilfurfural (mg/kg)	25,4 %	20,9 %
Cenizas conductimétricas (mS/cm)	6,8 %	9,6 %



En la siguiente tabla pueden compararse los resultados obtenidos en los interlaboratorios organizados por INTI en el año 2003 y 2005 con los obtenidos en el presente ejercicio.

	<b>Análisis de Miel 2003</b>	<b>Análisis de Miel 2005</b>	<b>Análisis de Miel 2006</b>
	<b>Desviación estándar interlab. relativa porcentual (S<sub>L</sub> relativa %)</b>		
<b>Humedad (g/100 g)</b>	1,7 %	2,1 %	3,7 %
<b>Cenizas (g/100 g)</b>	22,6 %	20,5 %	19,1 %
<b>Cenizas conductimétricas (mS/cm)</b>	---	11,0 %	9,6 %
<b>Azúcares reductores (g/100 g)</b>	4,0 %	4,6 %	2,8 %
<b>Acidez libre (meq/kg)</b>	17,1 %	13,6 %	16,3 %
<b>Índice de Diastasa (UD)</b>	9,0 %	13,1 %	10,1 %
<b>Hidroximetilfurfural (mg/kg)</b>	18,3%	19,3 %	20,9 %
<b>Color Pfund (mm Pfund)</b>	---	10,1 %	9,3 %

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			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	44	15,5	15,7	15,7	0,111	0,104	0,112	NA	NA	NA	71,15	69,96	71,75	1,8	1,75	1,85
2	51	16	16	16	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
5	36	15,6	15,6	15,6	0,121	0,12	0,097	NA	NA	NA	76,5	75,8	77,7	NA	NA	NA
6	46	16,1	15,9	16,1	0,09	0,10	0,13	302 $\mu$ S/cm	301 $\mu$ S/cm	304 $\mu$ S/cm	76,9	76,8	76,0	1,2	1,5	1,5
7	42	16,2	16,2	16,3	0,10	0,11	0,11	NA	NA	NA	75,9	75,4	76,0	2,9	2,7	3,1
8	57	16,2	16,2	16,2	0,088	0,082	0,080	0,24 mS/cm	0,24mS/cm	0,24 mS/cm	74,83	75,65	75,32	2,76	2,790	3,44
9	53	14,6	14,5	14,6	0,1079	0,1082	0,1116	NA	NA	NA	77,14	76,06	76,99	0,91	1,09	0,76
10	54	16,8	16,2	16,2	0,10	0,10	0,11	NA	NA	NA	74,55	74,20	74,55	0,65	0,65	0,65
12	60	14,7	14,6	14,7	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
13	43	16,8	16,8	16,8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14	56	16,7	16,5	16,6	NA	NA	NA	0,32 mS/m	0,32 mS/m	0,32 mS/m	NA	NA	NA	NA	NA	NA
15	49	16,1	16,2	16,2	0,054	0,055	0,057	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
16	45	16,0	16,2	16,2	NA	NA	NA	0,3 mS/cm	0,3 mS/cm	0,31 mS/cm	NA	NA	NA	NA	NA	NA
19	50	16,64	16,64	16,64	0,048	0,044	0,060	1,038 $10^{-4}$ S/cm	1,037 $10^{-4}$ S/cm	1,045 $10^{-4}$ S/cm	72,10	72,10	72,10	NA	NA	NA
21	NI	16,20	16,20	16,20	0,198	0,170	0,176	NA	NA	NA	55,81	55,81	55,85	3,33	3,33	3,01
22	52	16,1	16,1	16,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
23	48	16,39	16,38	16,38	NA	NA	NA	0,280 mS/cm	0,280 mS/cm	0,280 mS/cm	76,08	76,24	76,16	2,74	2,58	2,59
24	55	16,8	16,7	16,8	0,097	0,094	0,091	0,29 mS/cm	0,28 mS/cm	0,28 mS/cm	78,0	75,0	75,0	NA	NA	NA
25	58	16,0	16	16	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
26	63	16,6	16,7	16,6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
27	59	16,4	16,4	16,4	0,097	0,092	0,095	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

**TABLA 1 (Continuación)**  
**Datos enviados por los participantes**

Part. n°	Muestra n°	Sólidos insolubles (g/100g)			Fructosa por HPLC (g/100g)			Glucosa por HPLC (g/100g)			Sacarosa por HPLC (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	44	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2	51	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
5	36	0,0199	0,024	0,016	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
6	46	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
7	42	0,0	0,0	0,0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
8	57	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
9	53	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	54	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
12	60	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
13	43	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14	56	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
15	49	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
16	45	NA	NA	NA	43,83	41,22	42,17	36,47	34,07	34,83	0,142	0,134	0,165
19	50	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
21	NI	0,013	0,012	0,012	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
22	52	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
23	48	NA	NA	NA	38,94	39,01	39,09	32,34	32,36	32,44	< 0,1	< 0,1	< 0,1
24	55	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
25	58	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
26	63	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
27	59	0,022	0,030	0,034	29,45	27,30	30,15	23,35	20,29	19,15	4,7	6,23	5,88

NA: No analizado

**TABLA 1 (Continuación)**  
**Datos enviados por los participantes**

Part. n°	Muestra n°	Acidez libre (meq/kg)			Índice de Diastasa			Hidroximetilfurfural (mg/kg)			Prolina (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	44	19,23	19,34	19,5	NA	NA	NA	12,43	13,85	13,4	NA	NA	NA
2	51	NA	NA	NA	NA	NA	NA	12,27	11,19	11,38	NA	NA	NA
5	36	18,8	18,6	18,8	18,5	18,2	18,5	32,7	32,2	33,1	NA	NA	NA
6	46	21,8	21,9	22,4	16,3	16,2	17,0	10,5	10,6	10,3	NA	NA	NA
7	42	19,51	20,10	20,70	32,30	33,0	32,6	10,6	10,7	11,0	NA	NA	NA
8	57	21,41	21,57	21,63	NA	NA	NA	14,50	14,69	14,33	NA	NA	NA
9	53	22,25	22,04	22,25	19,7	19,9	20,3	9,84	9,54	10,09	NA	NA	NA
10	54	21,8	22,7	22,7	17,4	16,9	16,7	13,8	13,5	13,2	NA	NA	NA
12	60	15,95	16,05	16,05	NA	NA	NA	15,74	15,17	NI	NA	NA	NA
13	43	26,5	27,0	27,5	NA	NA	NA	12,1	12,3	12,5	NA	NA	NA
14	56	NA	NA	NA	NA	NA	NA	11,7	11,7	11,3	NA	NA	NA
15	49	38,5	38,0	38,0	17,1	15	15,4	11,3	11,6	11,4	NA	NA	NA
16	45	25,0	27	27,0	NA	NA	NA	8,77	8,77	8,78	NA	NA	NA
19	50	28,17	25,45	25,45	16,60	16,78	18,03	12,57	12,43	12,57	NA	NA	NA
21	NI	29,37	29,46	28,82	8,75	8,99	9,17	18,11	18,10	18,26	NA	NA	NA
22	52	NA	NA	NA	NA	NA	NA	14,4	14,3	14,4	NA	NA	NA
23	48	19,85	20,14	20,16	13,7	14,5	14,0	18,3	18,1	17,0	639,5	639,20	638,7
24	55	22,5	21,4	22,5	15,7	16,4	17,2	11,38	8,98	11,68	NA	NA	NA
25	58	18	17	17	NA	NA	NA	11,83	14,22	14,22	NA	NA	NA
26	63	19,17	19,30	19,04	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
27	59	24,9	24,9	24,9	128*	128*	128*	21,3	21,2	21,2	NA	NA	NA

NA: No analizado

\*El participante n° 27 informa que realizó las mediciones de índice diastasa con un método semicuantitativo ( Método de Bianchi)



**Tabla 2**  
**Datos enviados por los participantes - Color**

Part. n°	Muestra n°	Color Pfund (mm Pfund)			Metodología
		Dato 1	Dato 2	Dato 3	
1	44	NA	NA	NA	-
2	51	49,7	50,4	50,8	Pfund
5	36	65,5	69,4	69,3	Koehler
6	46	54	56	56	Hanna C221
7	42	57	57	56	Pfund
8	57	NA	NA	NA	-
9	53	70	75	70	Lovibond
10	54	55	55	55	Lovibond
12	60	60	60	60	Lovibond
13	43	54	54	55	Hanna C221
14	56	62	62	62	Pfund
15	49	64	66	66	Método espectrofotométrico
16	45	66	65	66	Pfund
19	50	63,2	62,7	64,3	Pfund
21	NI	NA	NA	NA	-
22	52	50	50	50	Lovibond
23	48	48	48	48	Lovibond
24	55	61,5	60,5	61,5	Pfund
25	58	64,20	64,90	66,80	Pfund
26	63	67,80	67,80	66,80	Pfund
27	59	55	55	55	Pfund

NI: no informa

NA: No analiza



**TABLA 3**  
**Métodos utilizados por los participantes**

<b>Part.</b>	<b>Humedad Refractométrica</b>	<b>Cenizas</b>	<b>Cenizas conductimétricas</b>
1	C.A.A. 15.4 (Res 101/89)	C.A.A. 15.6 (Res 101/89)	---
2	AOAC 969.38 B	---	---
5	Refractometría.	Cuantitativo.	---
6	AOAC 969.38 B (1995) con Refractómetro Manual a 20°C.	AOAC 920.181. (1999)	Boletín oficial del Estado n°145 (1986)
7	AOAC 969.38 B	AOAC 920.181	---
8	IRAM 15931: 1994	IRAM 15932: 1994	IRAM 15945: 1997
9	Método refractométrico. AOAC 969.38, 1990. CAA 15.4- IRAM 15931, 1994	Gravimétrico C.A.A. 15.6 – CAC 7.5	---
10	International Honey Commission (IHC 2002)	IHC 2002	---
12	Refractometría.	---	---
13	IRAM 15931: 1994 Modificada para refractómetro manual	---	---
14	IRAM 15931: 1994	---	IRAM 15945: 1994
15	AOAC 969.38	C.A.A.	---
16	IRAM 15931: 1994	---	International Honey Commission (IHC 2002)
19	Codex Alimentarius	AOAC 44.1.4.05 16 <sup>th</sup> Ed.	IRAM 15945
21	AOAC 969.38 B (1998)	Codex Alimentarius, Vol III, Suppl.2, 1990. 7.5	---
22	Refractométrico a 20°C – C.A.A.	---	---
23	Método propio	---	IRAM 15945
24	IRAM 15931: 1994	IRAM 15932: 1994	IRAM 15945: 1994 Conductividad Eléctrica.
25	Refractometría AOAC 969.38 B (1990)	---	---
26	AOAC 969.38 B (1990)	---	---
27	IRAM 15931: 1994	IRAM 15932: 1994	---



**TABLA 3 (Continuación)**  
**Métodos utilizados por los participantes**

<b>Part.</b>	<b>Azúcares reductores</b>	<b>Sacarosa aparente</b>	<b>Sólidos insolubles</b>
1	Fehling-Causse-Bonnans	Fehling-Causse-Bonnans	---
2	---	---	---
5	Oxido Reducción.	---	Cuantitativo.
6	Codex Alimentarius. CAC/Vol III Supl. 2, Sección 7.1, año 1990	Codex Alimentarius. CAC/Vol III Supl. 2, Sección 7.2, año 1990	----
7	AOAC 920.183	AOAC 954.11	C.A.A.
8	IRAM 15934: 1995	IRAM 15934: 1995	---
9	Titulación: Método Fehling- Causse-Bonnans. IRAM15934:1995- CAA 15.2	Titulación: Método Fehling- Causse-Bonnans. IRAM15934:1995- CAA 15.3	---
10	IRAM 15934: 1995	IRAM 15934: 1995	---
12	---	---	---
13	---	---	---
14	---	---	---
15	---	---	---
16	---	---	---
19	C.A.A.	C.A.A.	---
21	Codex Alimentarius, Vol III, Supl.2, 1990. 7.1	Codex Alimentarius, Vol III, Supl.2, 1990. 7.2	Codex Alimentarius, Vol III, Supl.2, 1990. 7.4
22	---	---	---
23	CAC , Supl 2, Vol. 3, 1º edición, con modificaciones.	CAC , Supl 2, Vol. 3, 1º edición, con modificaciones.	---
24	IRAM 15934: 1995	---	---
25	---	---	---
26	---	---	---
27	---	---	IRAM 15936



**TABLA 3 (Continuación)**  
**Métodos utilizados por los participantes**

Part.	Acidez libre	Índice de Diastasa	Hidroximetilfurfural (HMF)
1	C.A.A. 15.7 (Res 101/89)	---	C.A.A. 15.9b (Res 101/89)
2	---	---	AOAC 980.23
5	Titulación.	Enzimática.	Cromatografía Líquida.
6	AOAC 962.19 (1995)	AOAC 958.09 (1995)	AOAC 980.23 (1995)
7	AOAC 962.19	AOAC 958.09	AOAC 980.23
8	IRAM 15933: 1994	---	980.23 AOAC International 17 <sup>th</sup> current through ed 2, 2003.
9	Titulación CAC 7.6 – CAA 15.7 IRAM 15933: 1994	Espectrofotometría. AOAC 958.09	AOAC 980.23 – CAA 15.9B (White)
10	IHC 2002	IRAM 15939: 1995	IHC 2002
12	---	---	Winkler.
13	IRAM 15933: 2005	---	IRAM 15937-1:1995
14	---	---	IRAM 15937-1: 1995 Winkler
15	AOAC 962.19	AOAC 959.09	AOAC 980.23
16	Volumetría. IHC 2002	---	HPLC -UV International Honey Commission (2002)
19	C.A.A.	Codex Alimentarius	AOAC 44.4.15 16 <sup>th</sup> Ed.
21	AOAC 962.19 (1998)	Codex Alimentarius, Vol III, Suppl.2, 1990. 7.7	AOAC 980.23 (1990)
22	---	---	IRAM 15937-2:1995 (White)
23	IRAM 15933: 1994	AOAC 958.09 (1995) IRAM 15939	AOAC 980.23 (1995) IRAM 15937-1 y 2
24	IRAM 15933: 1994	IRAM 15939: 1995	IAOAC 62, 509/515/931 Ed.1979. AOAC (1995)
25	AOAC 962.19 (1990)	---	AOAC 980.23 (1990)
26	AOAC 962.19 (1990)	---	---
27	IRAM 15933	Método de Bianchi (1984)	IRAM 15937-2



**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	15,5	15,7	15,7		0,111	0,104	0,112		NA	NA	NA		71,15	69,96	71,75	
2	16	16	16		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
5	15,6	15,6	15,6		0,121	0,12	0,097	C	NA	NA	NA		76,5	75,8	77,7	
6	16,1	15,9	16,1		0,09	0,10	0,13	C	0,302	0,301	0,304		76,9	76,8	76,0	
7	16,2	16,2	16,3		0,10	0,11	0,11		NA	NA	NA		75,9	75,4	76,0	
8	16,2	16,2	16,2		0,088	0,082	0,080		0,24	0,24	0,24		74,83	75,65	75,32	
9	14,6	14,5	14,6		0,108	0,108	0,112		NA	NA	NA		77,14	76,06	76,99	
10	16,8	16,2	16,2	C	0,10	0,10	0,11		NA	NA	NA		74,55	74,20	74,55	
12	14,7	14,6	14,7		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
13	16,8	16,8	16,8		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
14	16,7	16,5	16,6		NA	NA	NA		0,32	0,32	0,32		NA	NA	NA	
15	16,1	16,2	16,2		0,054	0,055	0,057		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
16	16,0	16,2	16,2		NA	NA	NA		0,30	0,30	0,31		NA	NA	NA	
19	16,64	16,64	16,64		0,048	0,044	0,060	I	0,104	0,104	0,105	G	72,10	72,10	72,10	
21	16,20	16,20	16,20		0,198	0,170	0,176	I	NA	NA	NA		55,81	55,81	55,85	G
22	16,1	16,1	16,1		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
23	16,39	16,38	16,38		NA	NA	NA		0,280	0,280	0,280		76,08	76,24	76,16	
24	16,8	16,7	16,8		0,097	0,094	0,091		0,29	0,28	0,28		78,0	75,0	75,0	C
25	16,0	16,0	16,0		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
26	16,6	16,7	16,6		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
27	16,4	16,4	16,4		0,097	0,092	0,095		NA	NA	NA		NA	NA	NA	

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)				Índice 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	19,23	19,34	19,5		NA	NA	NA		12,43	13,85	13,4		NA	NA	NA	
2	NA	NA	NA		NA	NA	NA		12,27	11,19	11,38		49,7	50,4	50,8	
5	18,8	18,6	18,8		18,5	18,2	18,5		32,7	32,2	33,1	I	65,5	69,4	69,3	
6	21,8	21,9	22,4		16,3	16,2	17,0		10,5	10,6	10,3		54	56	56	
7	19,51	20,10	20,70		32,30	33,0	32,6	I	10,6	10,7	11,0		57	57	56	
8	21,41	21,57	21,63		NA	NA	NA		14,50	14,69	14,33		NA	NA	NA	
9	22,25	22,04	22,25		19,7	19,9	20,3		9,84	9,54	10,09		70	75	70	C
10	21,8	22,7	22,7		17,4	16,9	16,7		13,8	13,5	13,2		55	55	55	
12	15,95	16,05	16,05		NA	NA	NA		15,74	15,17	NI	<3	60	60	60	
13	26,5	27,0	27,5		NA	NA	NA		12,1	12,3	12,5		54	54	55	
14	NA	NA	NA		NA	NA	NA		11,7	11,7	11,3		62	62	62	
15	38,5	38,0	38,0	G	17,1	15	15,4		11,3	11,6	11,4		64	66	66	
16	25,0	27	27,0	C	NA	NA	NA		8,77	8,77	8,78		66	65	66	
19	28,17	25,45	25,45	C	16,60	16,78	18,03		12,57	12,43	12,57		63,2	62,7	64,3	
21	29,37	29,46	28,82		8,75	8,99	9,17	I	18,11	18,10	18,26		NA	NA	NA	
22	NA	NA	NA		NA	NA	NA		14,4	14,3	14,4		50	50	50	
23	19,85	20,14	20,16		13,7	14,5	14,0		18,3	18,1	17,0		48	48	48	
24	22,5	21,4	22,5		15,7	16,4	17,2		11,38	8,98	11,68	C	61,5	60,5	61,5	
25	18	17	17		NA	NA	NA		11,83	14,22	14,22	C	64,20	64,90	66,80	
26	19,17	19,30	19,04		NA	NA	NA		NA	NA	NA		67,80	67,80	66,80	
27	24,9	24,9	24,9		128	128	128	I	21,3	21,2	21,2	I	55	55	55	

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

<3: laboratorio que informó menos de tres replicados

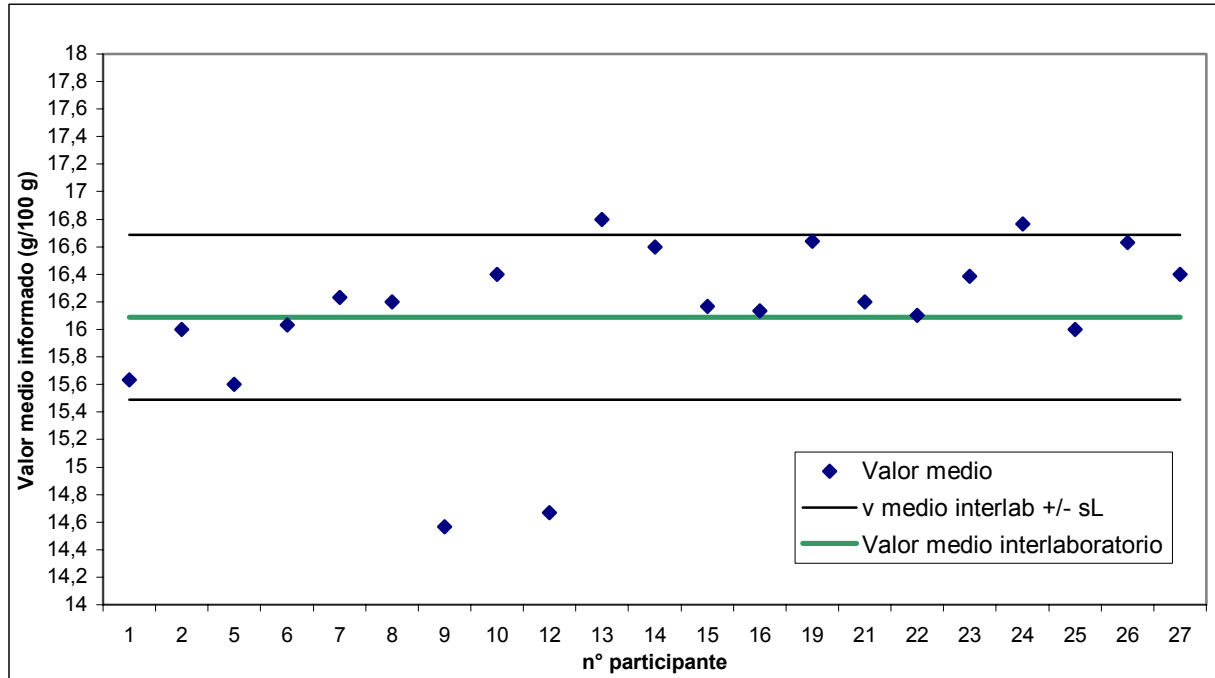


Tabla 5  
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio

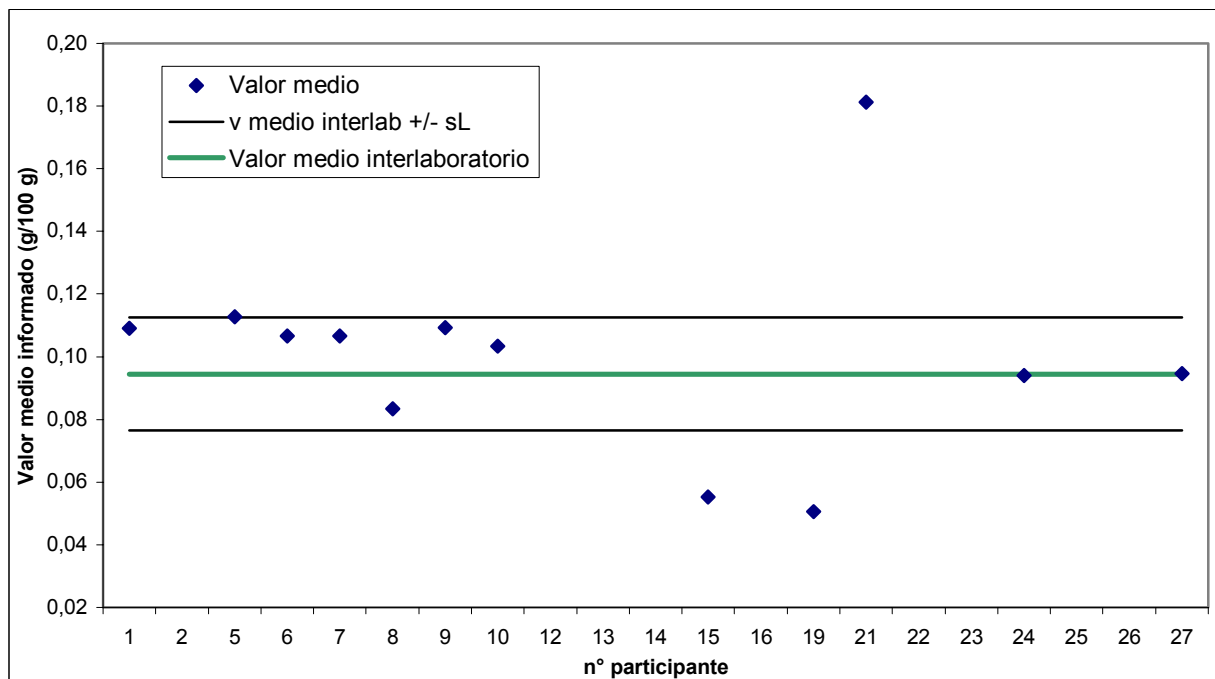
nº part	Humedad Refractométrica (g/100 g)		Cenizas (g/100 g)		Cenizas conductimétricas (mS/cm)		Azúcares reductores (g/100 g)	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	15,6	-2,8	0,11	15,4	-	-	71,0	-5,3
2	16,0	-0,5	-	-	-	-	-	-
5	15,6	-3,0	0,11	19,3	-	-	76,7	2,3
6	16,0	-0,3	0,11	12,9	0,30	4,9	76,6	2,1
7	16,2	0,9	0,11	12,9	-	-	75,8	1,1
8	16,2	0,7	0,08	-11,8	0,24	-16,7	75,3	0,4
9	14,6	-9,5	0,11	15,7	-	-	76,7	2,4
10	16,4	1,9	0,10	9,4	-	-	74,4	-0,7
12	14,7	-8,8	-	-	-	-	-	-
13	16,8	4,4	-	-	-	-	-	-
14	16,6	3,2	-	-	0,32	11,0	-	-
15	16,2	0,5	0,06	-41,4	-	-	-	-
16	16,1	0,3	-	-	0,30	5,3	-	-
19	16,6	3,4	0,05	-46,4	0,10	-63,9	72,1	-3,8
21	16,2	0,7	0,18	92,0	-	-	55,8	-25,5
22	16,1	0,1	-	-	-	-	-	-
23	16,4	1,8	-	-	0,28	-2,8	76,2	1,6
24	16,8	4,2	0,09	-0,5	0,28	-1,7	76,0	1,4
25	16,0	-0,5	-	-	-	-	-	-
26	16,6	3,4	-	-	-	-	-	-
27	16,4	1,9	0,09	0,2	-	-	-	-

nº part	Acidez libre (meq/kg)		Índice 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	19,4	-9,9	-	-	13,2	4,0	-	-
2	-	-	-	-	11,6	-8,7	50,3	-17,2
5	18,7	-12,8	18,4	8,8	32,7	156,8	68,1	12,0
6	22,0	2,6	16,5	-2,5	10,5	-17,7	55,3	-9,0
7	20,1	-6,4	32,6	92,9	10,8	-15,4	56,7	-6,8
8	21,5	0,3	-	-	14,5	14,0	-	-
9	22,2	3,3	20,0	18,0	9,8	-22,8	71,7	17,9
10	22,4	4,3	17,0	0,5	13,5	6,1	55,0	-9,5
12	16,0	-25,4	-	-	15,5	21,5	60,0	-1,3
13	27,0	25,7	-	-	12,3	-3,3	54,3	-10,6
14	-	-	-	-	11,6	-9,1	62,0	2,0
15	38,2	77,7	15,8	-6,4	11,4	-10,1	65,3	7,5
16	26,3	22,6	-	-	8,8	-31,0	65,7	8,1
19	26,4	22,7	17,1	1,3	12,5	-1,6	63,4	4,3
21	29,2	36,0	9,0	-47,0	18,2	42,7	-	-
22	-	-	-	-	14,4	12,9	50,0	-17,7
23	20,1	-6,6	14,1	-16,8	17,8	39,9	48,0	-21,0
24	22,1	3,1	16,4	-2,9	10,7	-16,0	61,2	0,6
25	17,3	-19,3	-	-	13,4	5,5	65,3	7,4
26	19,2	-10,7	-	-	-	-	67,5	11,0
27	24,9	15,9	-	-	21,2	66,9	55,0	-9,5

**Gráfico 1**  
**Datos enviados por los participantes - Humedad refractométrica**

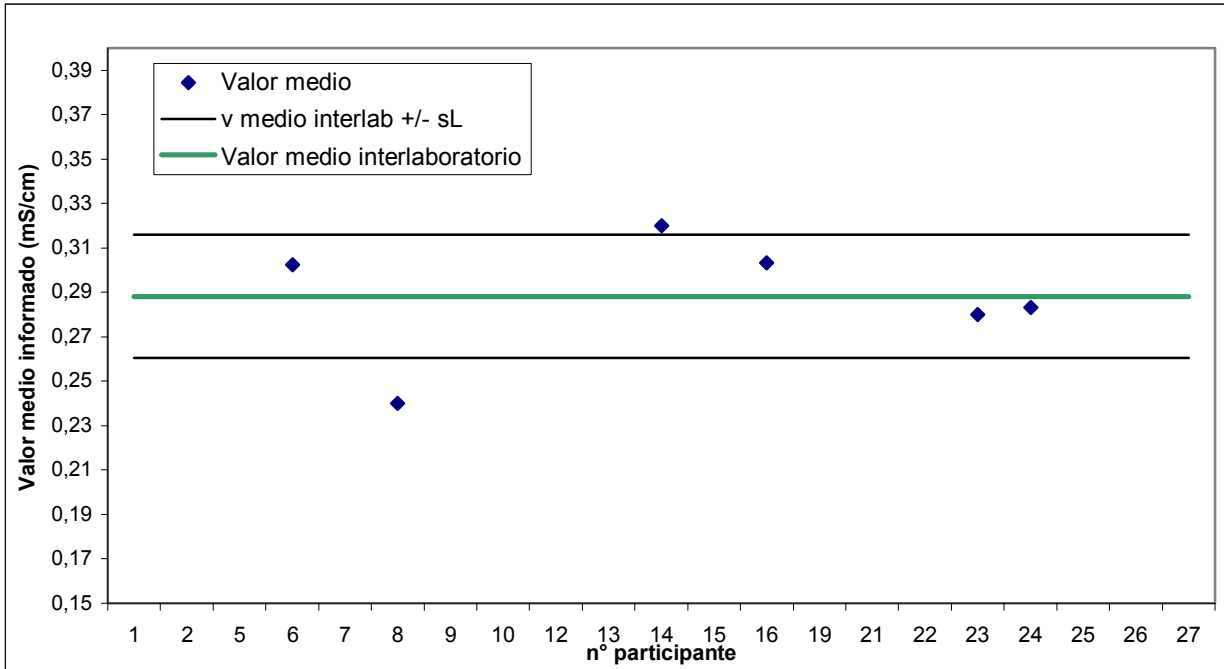


**Gráfico 2**  
**Datos enviados por los participantes - Cenizas**





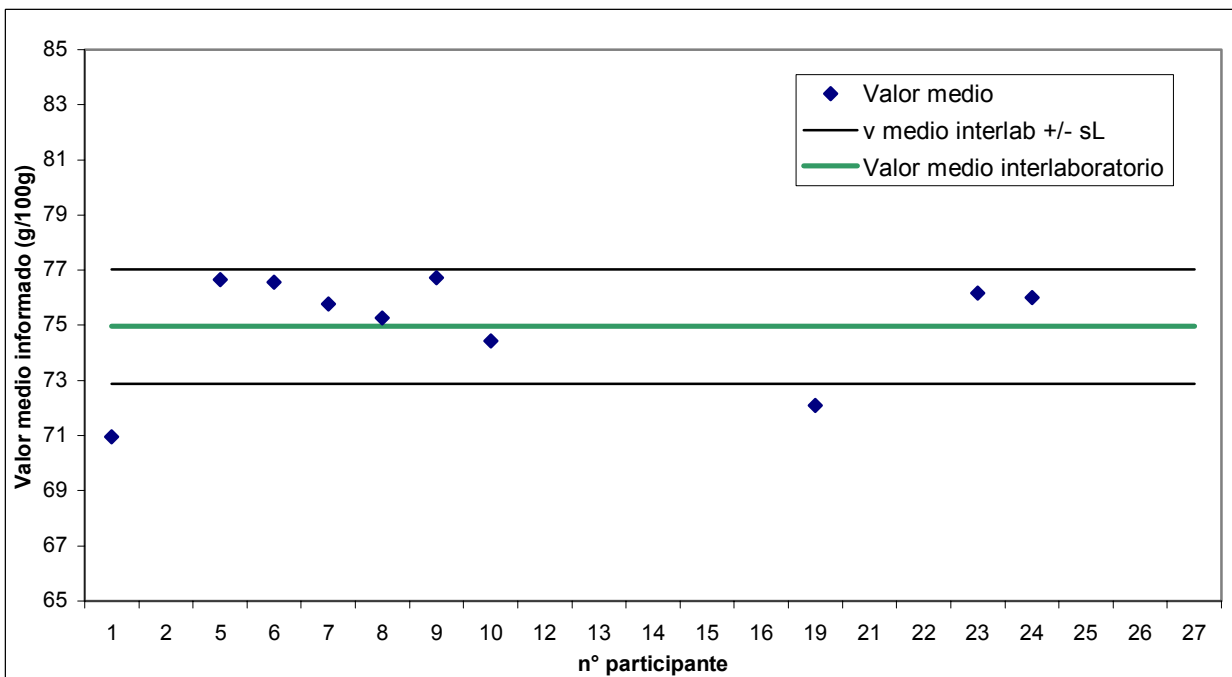
**Gráfico 3**  
**Datos enviados por los participantes - Cenizas conductimétricas**



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	Valor medio (mS/cm)
19	0,104

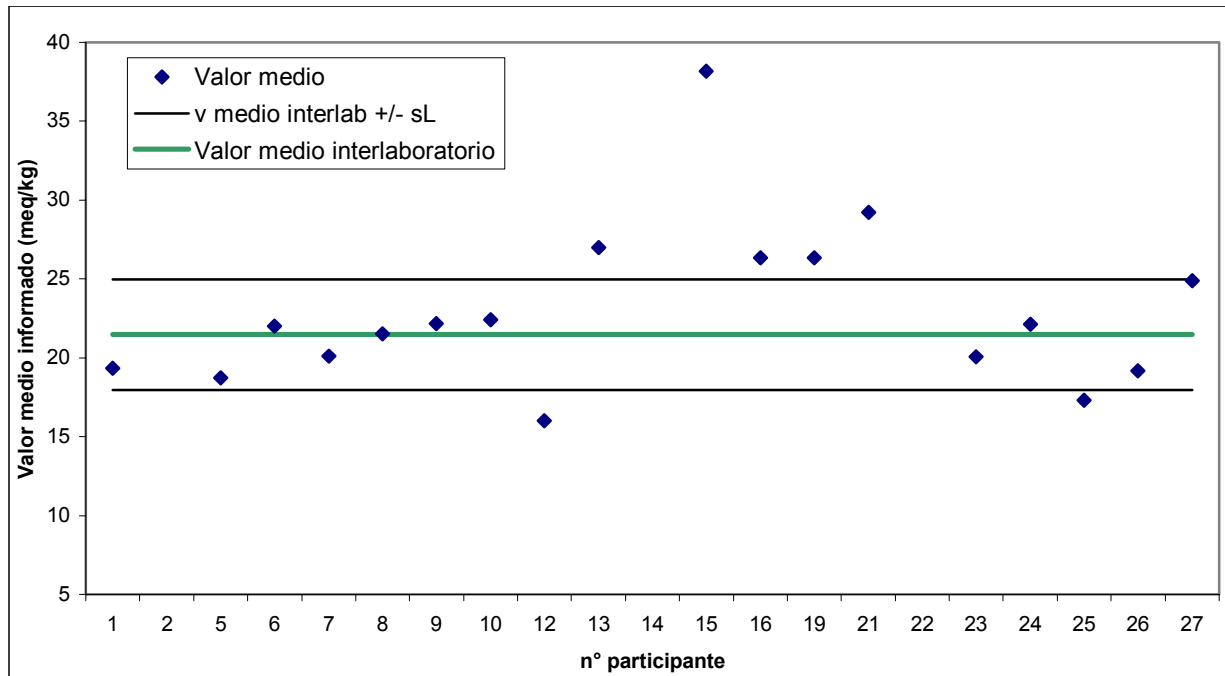
**Gráfico 4**  
**Datos enviados por los participantes - Azúcares reductores**



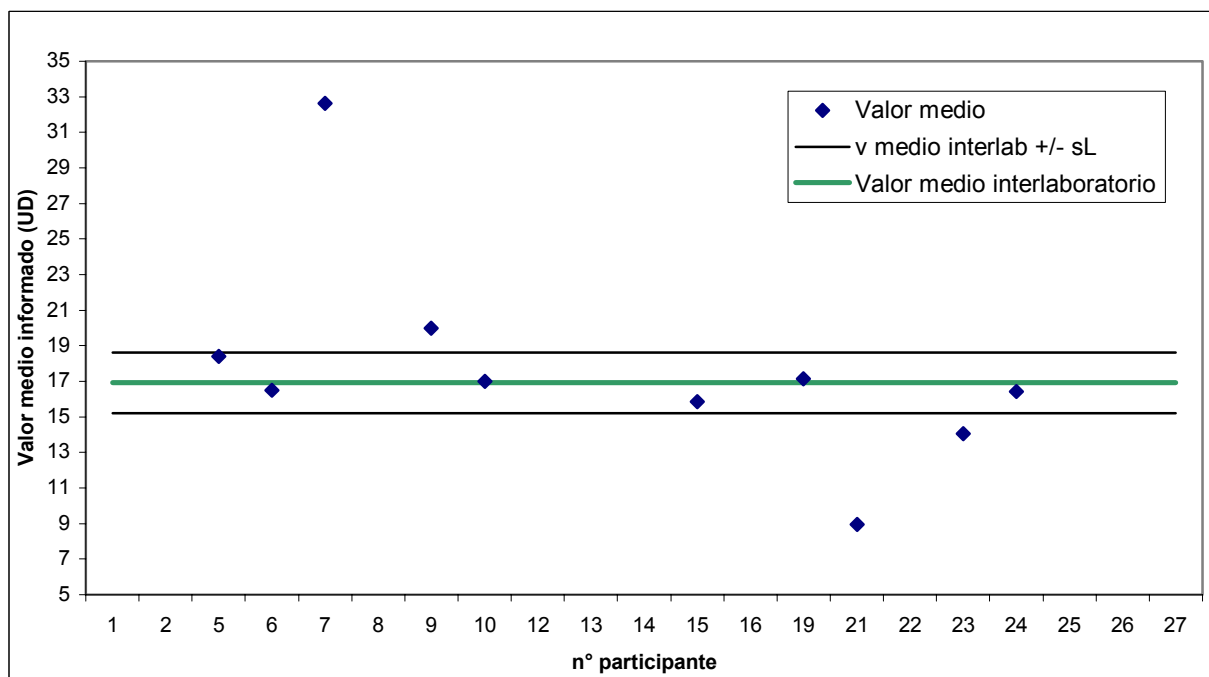
Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	Valor medio (g/100g)
21	55,8

**Gráfico 5**  
**Datos enviados por los participantes - Acidez libre**



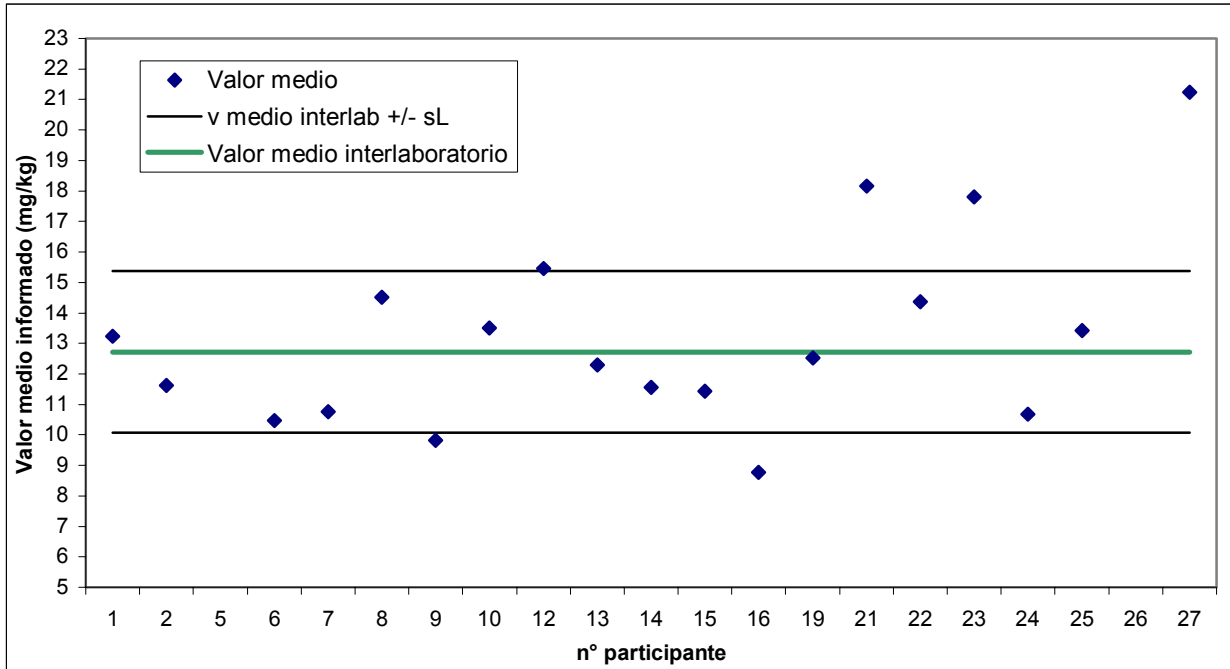
**Gráfico 6**  
**Datos enviados por los participantes - Índice de diastasa**



Laboratorio que utilizó un método semicuantitativo:

n° part.	Valor medio (UD)
27	128,0

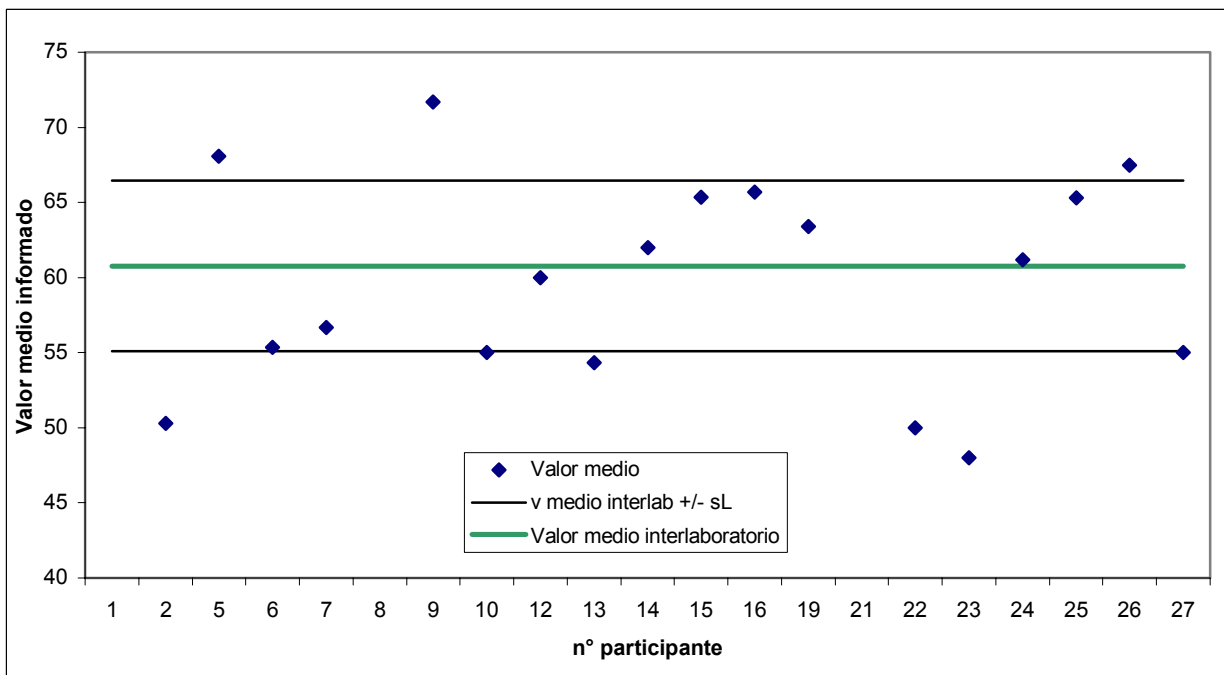
**Gráfico 7**  
**Datos enviados por los participantes - Hidroximetilfurfural**



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

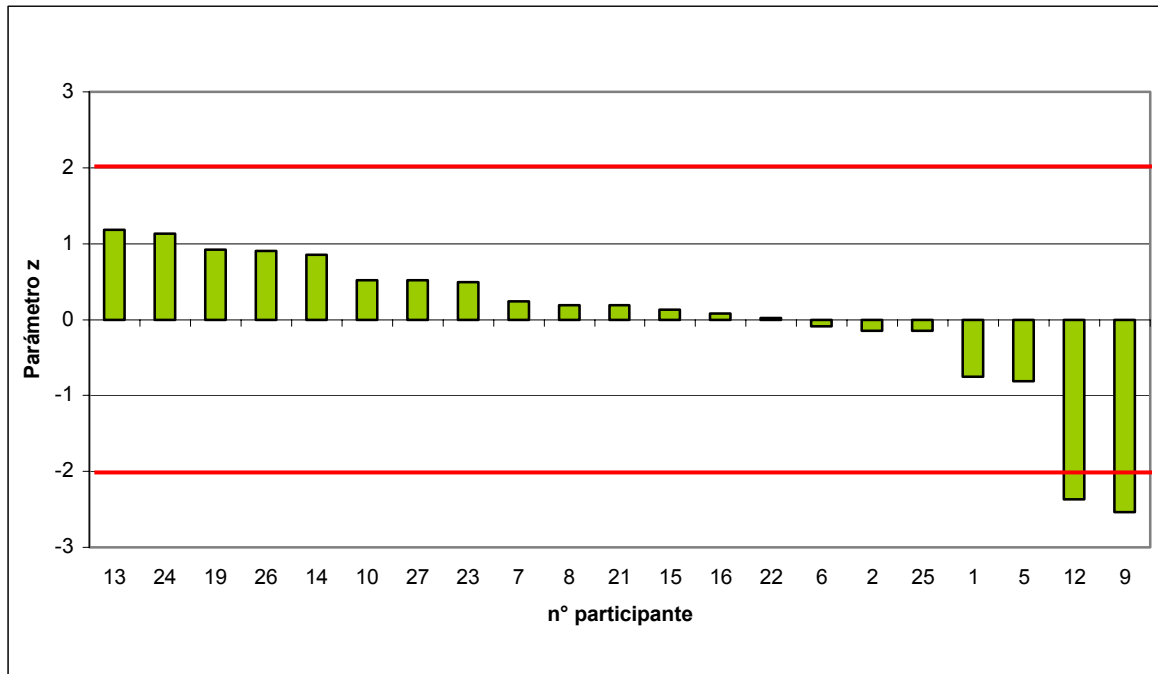
n° part.	Valor medio (mg/kg)
5	32,7

**Gráfico 8**  
**Datos enviados por los participantes - Color Pfund**

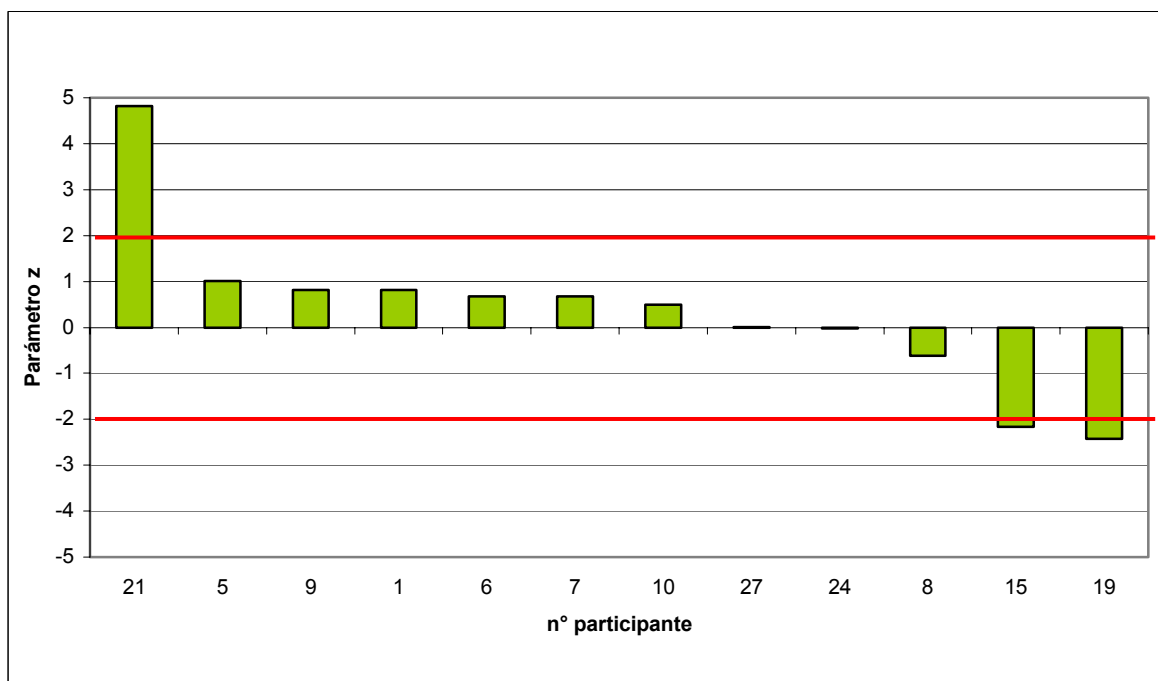




**Gráfico 9**  
**Parámetro z - Humedad refractométrica**

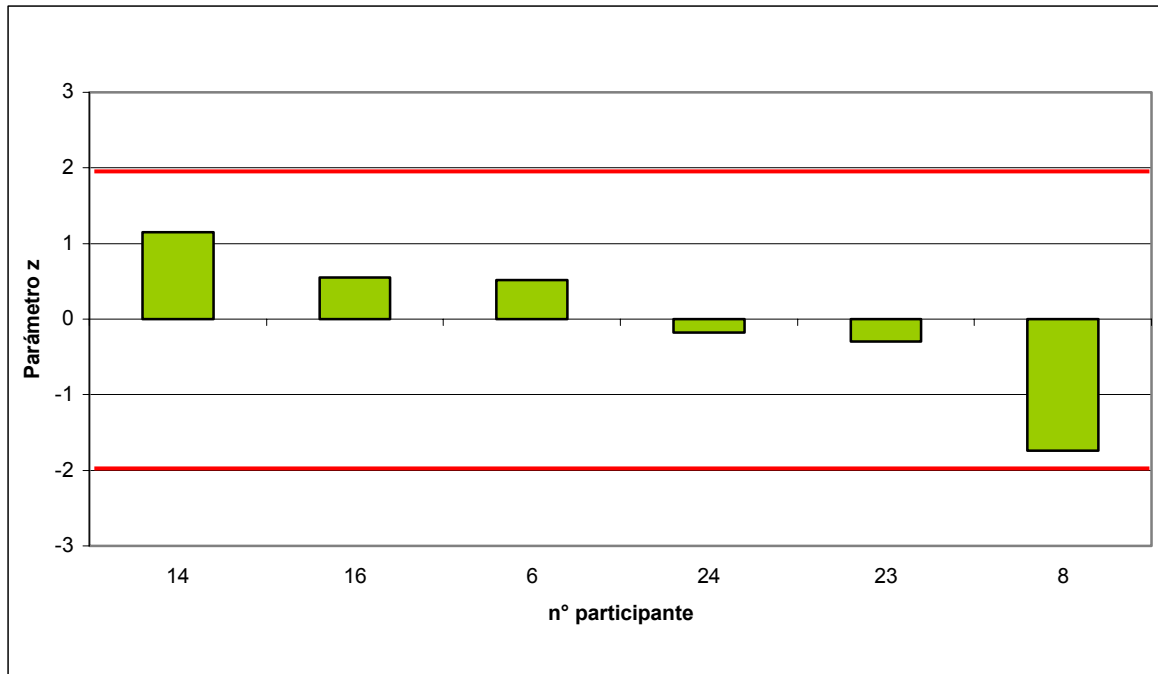


**Gráfico 10**  
**Parámetro z - Cenizas**





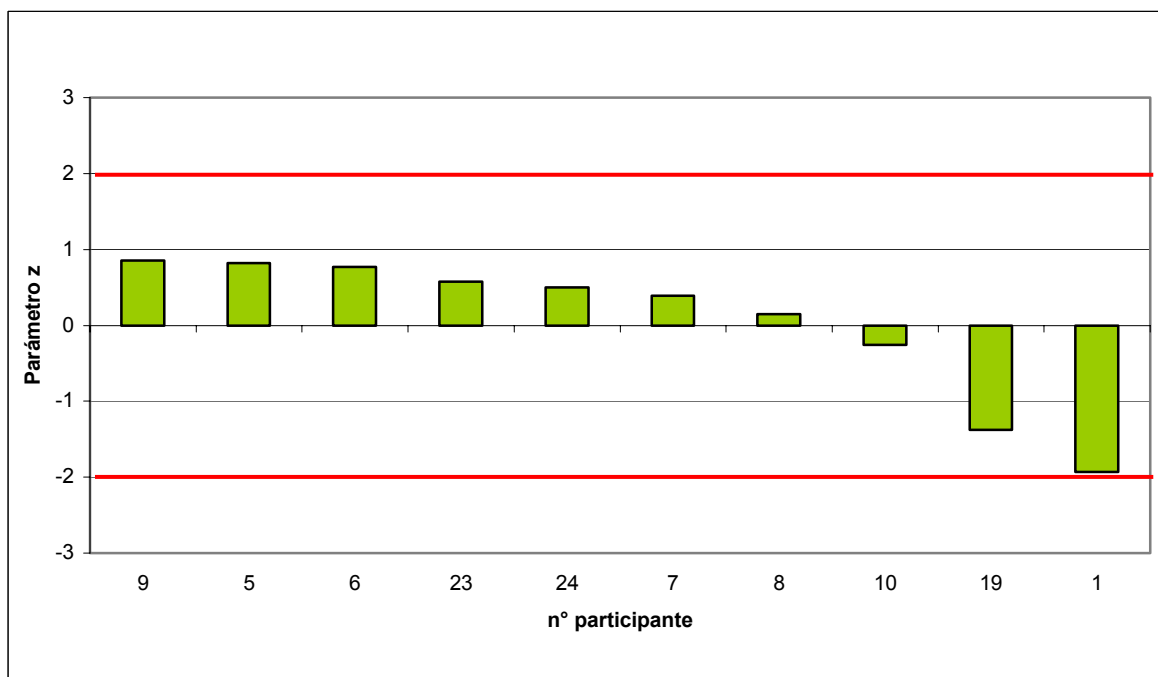
**Gráfico 11**  
**Parámetro z - Cenizas conductimétricas**



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
19	-6,6

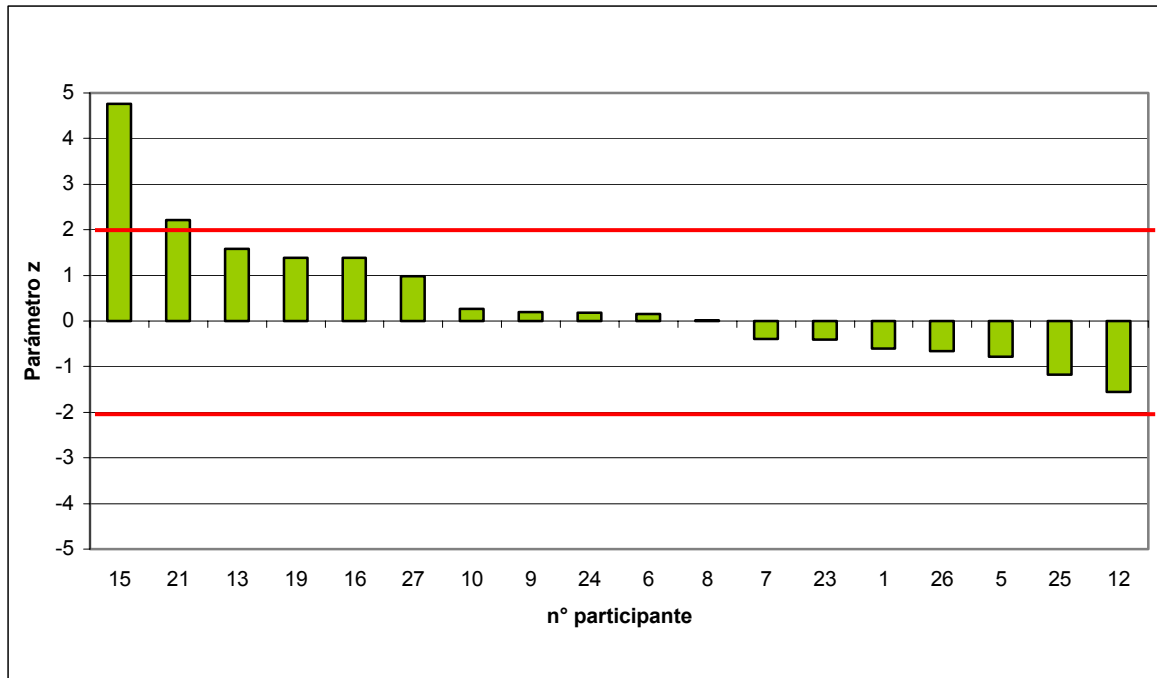
**Gráfico 12**  
**Parámetro z - Azúcares reductores**



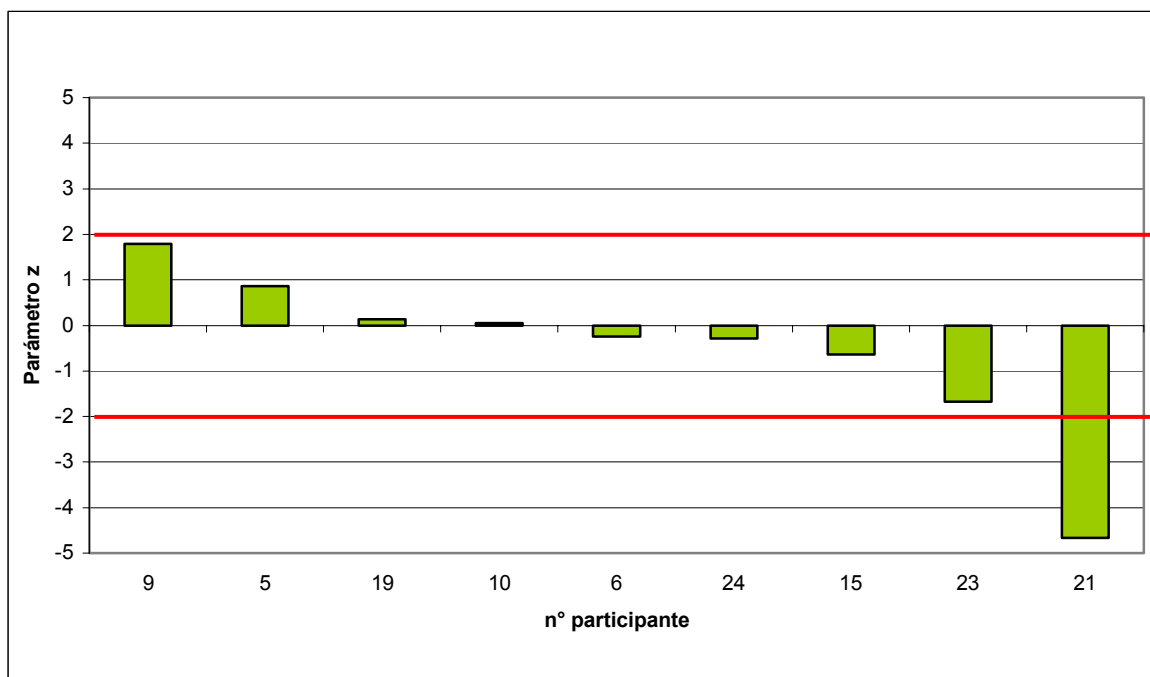
Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
21	-9,2

**Gráfico 13**  
**Parámetro z - Acidez libre**



**Gráfico 14**  
**Parámetro z - Índice de diastasa**

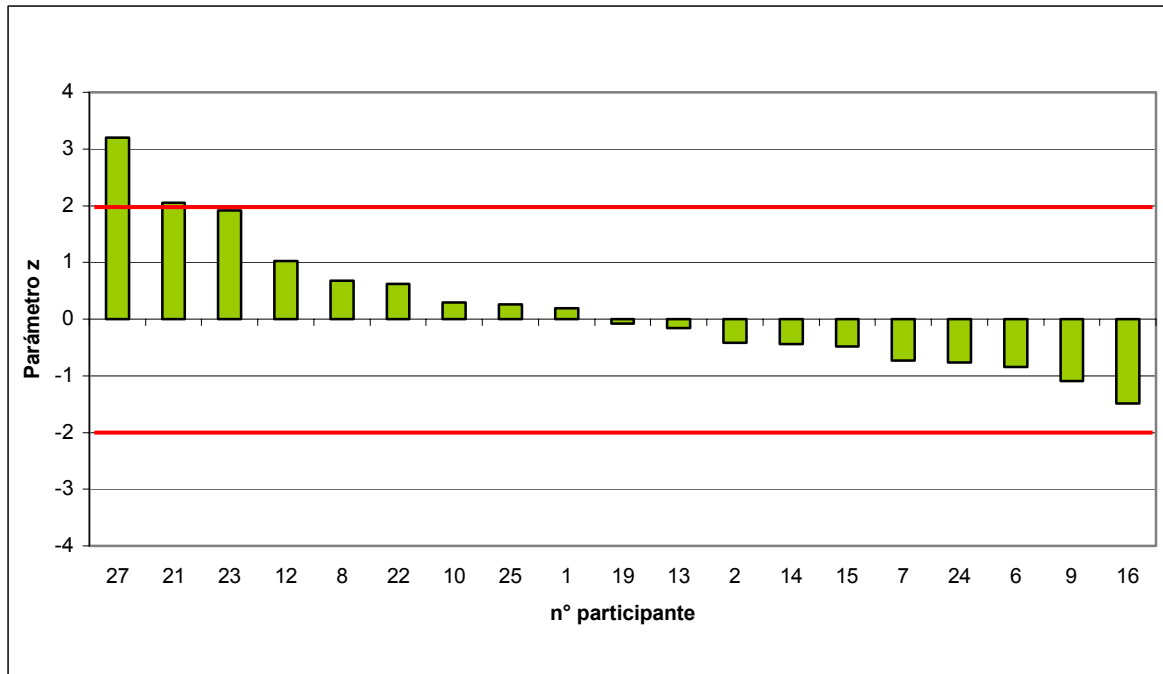


Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
7	9,2



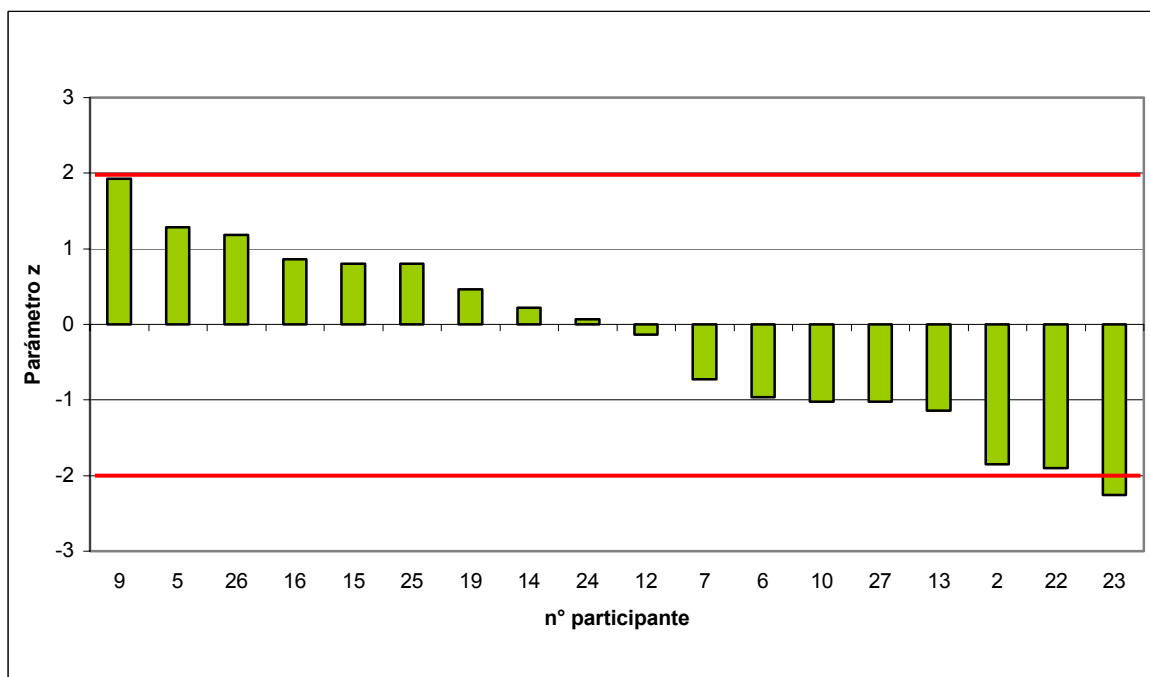
**Gráfico 15**  
**Parámetro z - Hidroximetilfurfural**



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
5	7,5

**Gráfico 16**  
**Parámetro z - Color Pfund**



## 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.

**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 13528 (Draft 2002). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. ISO/IEC Guide 43 (1997). 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.
4. ASTM E 691 - 79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
5. Protocol for the design, conduct and interpretation of method - performance studies. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331 - 343 (1995).
6. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories.  
Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123 - 2144 (1993).  
Pure & Appl. Chem., Vol. 78, 1, 145 - 196 (2006).
7. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eurachem, Second edition (2000).
8. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland 1993.
9. [www.gencat.net](http://www.gencat.net)
10. [http://www.inti.gov.ar/interlaboratorios/informes/Informe\\_Final\\_Miel\\_2005.pdf](http://www.inti.gov.ar/interlaboratorios/informes/Informe_Final_Miel_2005.pdf)