

Aseguramiento de la calidad en las mediciones de los parámetros físico-químicos que caracterizan a las mieles. Interlaboratorio para ensayos de calidad en mieles

Castro, L.⁽ⁱ⁾; Gutierrez, A.⁽ⁱ⁾; Puglisi, C.⁽ⁱⁱ⁾

⁽ⁱ⁾INTI-Cereales y Oleaginosas

⁽ⁱⁱ⁾Programa de Metrología en Química

Introducción

La comparabilidad de las mediciones de los parámetros físico-químicos de las mieles es extremadamente importante ya que las transacciones comerciales se basan en el acuerdo de la calidad del producto y por lo tanto de los resultados de las mediciones que la determinan. Por otro lado, la organización del comercio internacional requiere que las mediciones necesarias para la certificación de productos y el aseguramiento de la calidad puedan ser aceptadas globalmente.

Estas exigencias del mercado hacen que cada vez se requiera 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 compararlos con los de otros laboratorios. Permite también evaluar entre otras cosas los métodos de ensayo, el funcionamiento de los equipos, la capacidad del operador, es decir el sistema de medición en su conjunto.

En el presente trabajo se discuten los resultados obtenidos en tres rondas "Análisis de Miel 2003", "Análisis de Miel 2005" y "Análisis de Miel 2006". En estas intercomparaciones se han medido, respectivamente, ocho, diez y catorce de los parámetros más comunes que permiten evaluar la calidad de las mieles. Han participado laboratorios de Argentina, Brasil, Chile, México y Uruguay.

Metodología / Descripción Experimental

Los ejercicios siguen el siguiente esquema:

- Invitación a los participantes indicando características del ejercicio.
- Recepción de solicitudes de participación.
- Preparación de muestras: Fraccionamiento, identificación, verificación de homogeneidad pre-irradiación, irradiación y verificación de homogeneidad post-irradiación

- Envío de muestras con instructivo de medición adjunto.
- Recepción de resultados.
- Evaluación estadística de los resultados.
- Formación de un comité para la discusión de los mismos.
- Emisión del informe y de los certificados de competencia técnica de acuerdo al desempeño de los participantes.

En la evaluación estadística de los datos de ha tenido en cuenta:

1. la separación de datos obviamente inconsistentes.
2. la separación de datos estadísticamente discordantes mediante las Pruebas de Cochran y de Grubbs
3. el cálculo de valor medio y desviación estándar interlaboratorio.
4. la evaluación del desempeño de cada laboratorio en función de los parámetros interlaboratorio obtenidos y cálculo del parámetro Z.

El parámetro "z" está definido de la siguiente manera:

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

donde:

$x_{1/2}$ = promedio para cada laboratorio = $\sum x_i / r$
 x_{ref} = valor asignado a los parámetros de la muestra enviada (en este caso es el valor medio interlaboratorio, es decir el valor acordado).

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 resultados obtenidos debieran presentar una distribución normal.

En estas condiciones, es de esperar que el 95% de los datos se encuentren a $\pm 2s$ del valor medio interlaboratorio

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación para el desempeño de los laboratorios:

- $|Z| \leq 2$ satisfactorio
- $2 < |Z| < 3$ cuestionable
- $|Z| \geq 3$ no satisfactorio

En la *Figura 1* se muestra un gráfico típico de los datos enviados por los participantes para humedad refractométrica. En la *Figura 2* se muestra como ejemplo, un gráfico del parámetro z correspondiente a esos datos.

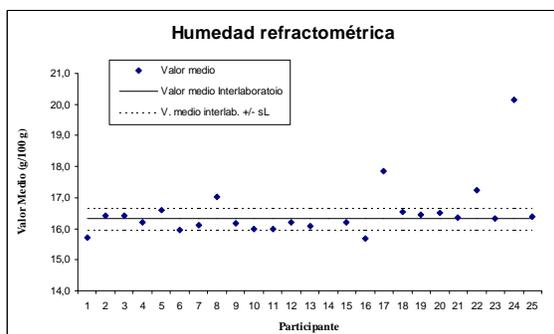
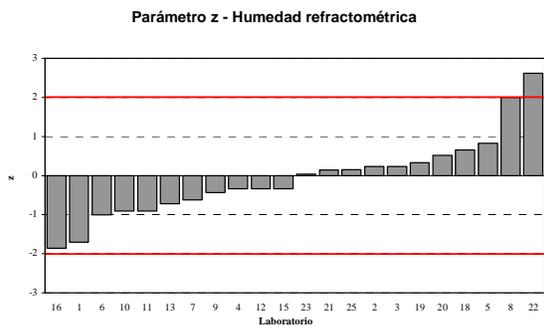


Fig. 1: Datos enviados por los participantes para la determinación de humedad refractométrica (Interlaboratorio 2005).



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

n° part.	z
17	4,4
24	10,9

Fig. 2: Valores del parámetro z obtenido por los participantes para la determinación de humedad refractométrica (Interlaboratorio 2005).

Además del parámetro "Z", en la evaluación de desempeño de los laboratorios también se tuvieron en cuenta los siguientes criterios de aceptación por lo que, laboratorios que tuvieron un "Z" satisfactorio no calificaron para obtener su certificado:

- Dispersión entre los resultados del laboratorio fuera de los establecidos en las normas de los métodos de ensayo.
- Dispersión de resultados para mediciones realizadas por un mismo laboratorio en condiciones de repetibilidad mayores que la dispersión interlaboratorio.

— Empleo de metodologías inadecuadas al tipo de análisis.

Resultados

En la *Tabla 1* pueden verse los resultados obtenidos para los distintos parámetros en los tres ejercicios interlaboratorio.

En la *Tabla 2* se muestra un resumen con el desempeño de los laboratorios participantes.

Se considera que los resultados de estos ejercicios son aceptables ya que aproximadamente el 85% de los datos informados por los participantes son estadísticamente satisfactorios, un 5% son cuestionables y sólo un 10% de los resultados enviados son no satisfactorios.

Conclusiones

La participación en ensayos interlaboratorio ofrece a los laboratorios la posibilidad de controlar sus resultados de ensayo y obtener evidencia objetiva de su desempeño técnico. Estos ejercicios también permiten verificar el funcionamiento de los equipos de medición y la implementación de métodos analíticos, lo que facilita la detección de problemas y posibilidades de mejora.

Por este motivo la participación continua en estos ejercicios trae aparejada una mejora de la calidad de los resultados de los laboratorios.

Referencias

- [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. 78, 1, 145 - 196 (2006).
- [7] Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eurachem, 2nd Edition (2000).
- [8] Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Switzerland, 1993.

Para mayor información contactarse con:
Liliana Castro - lcastro@inti.gov.ar

Tabla 1: Resultados obtenidos para los distintos parámetros en los sucesivos ejercicios interlaboratorio.

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

Tabla 2: Resultados obtenidos en sucesivos ejercicios interlaboratorio.

Parámetros determinados	Análisis de Miel 2003			Análisis de Miel 2005			Análisis de Miel 2006		
	$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$ Z \geq 3$	$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$ Z \geq 3$	$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$ Z \geq 3$
Humedad Refractométrica	19	1	2	21	1	2	19	2	-
Cenizas	15	1	1	12	1	---	9	2	1
Cenizas conductimétricas	---	---	---	6	---	---	6	-	1
Azúcares reductores	12	---	---	13	---	---	10	-	1
Acidez libre	18	2	1	15	1	2	16	1	1
Índice de diastasa	10	---	2	8	2	4	8	-	2
HMF	18	1	2	17	1	4	18	-	2
Color Pfund	---	---	---	16	2	1	17	1	-