
INFORME FINAL
ENSAYO INTERLABORATORIO

“Análisis de Miel 2009”

Febrero 2010

EL PRESENTE INFORME ANULA EL EMITIDO EN ENERO 2010

LISTA DE PARTICIPANTES

ACA - Asociación de Cooperativas Argentinas

Calle 4 Fracción 4 Lote 3 N.º468
Pilar - Buenos Aires
Argentina

A L Wolf

Marcelo T de Alvear788 2º piso
Buenos Aires
Argentina

APAC- SENASA

Av. Fleming 1653
Martínez- Buenos Aires
Argentina

Cámara Arbitral de Cereales de Bahía Blanca

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

Centro Integrado Apícola Valenciano

Plaza Diputación 1 – Ayora
Valencia
España

Comisión Nacional de Energía Atómica

Presbítero Gonzalez y Aragón 15
Centro atómico Ezeiza, Buenos Aires
Argentina

Estancia La Elisa S.A.

Lavalle 310, 7º piso
Buenos Aires
Argentina

Industrial Haedo

Heredia 2300
Avellaneda – Buenos Aires
Argentina

**Instituto Nacional de Tecnología, Normalización
y Metrología**

Av. Artigas 3973
Asunción – Paraguay

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 – Concepción del Uruguay

Ruta 14 Km 124
Concepción del Uruguay – Entre Ríos
Argentina

INTI Frutas y Hortalizas

Acceso Sur y Aráoz 1511
Luján de Cuyo - Mendoza
Argentina

INTI Neuquén

Mercado Concentrador de Neuquén s/n
Neuquén
Argentina

Laboratorio Biomédico Dr. Rapela.

Ramón Falcón 2534
Buenos Aires
Argentina

**Laboratorio de Control de Calidad
Melacrom SC**

Calle 37 N°215
Mercedes - Buenos Aires
Argentina

Laboratorio Tecnológico del Uruguay

Av. Italia 6201
Montevideo - Uruguay

NEXCO S.A.

Calle 223, entre 228 y 230
Lobos - Buenos Aires
Argentina

**Polo Tecnológico de Pando - Facultad de
Química.**

Camino Aparicio Saravia s/n
Pando Canelones
Uruguay

SECEGRIN de CCT CONICET Sta. Fe

Güemes 3450
Santa Fe
Argentina

Universidad del Centro Educativo

Latinoamericano
Av. Pellegrini 1332
Rosario – Santa Fe
Argentina

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	5
2. MUESTRAS ENVIADAS	6
2.1. Preparación de las muestras	6
3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES	7
3.1. Datos enviados	7
3.2. Métodos de ensayo	7
4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	8
5. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS PARTICIPANTES	9
6. COMENTARIOS	10
ANEXO 1	15
Tabla 1. Datos enviados por los participantes	16
Tabla 2. Datos enviados por los participantes	17
Tabla 3. Datos enviados por los participantes	18
Tabla 4. Datos enviados por los participantes - Color	19
Tabla 5. Métodos utilizados por los participantes	20
Tabla 6. Resultados luego del tratamiento estadístico	24
Tabla 7. Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio	27
Tabla 8. Parámetro z	30
Gráficos. Datos enviados por los participantes	32
Gráficos. Parámetro z	37
ANEXO 2	42
BIBLIOGRAFÍA	45

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.

2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1. Preparación de las muestras

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

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

Se envasaron 18 tandas de frascos con miel, cada una de ellas compuesta por cuatro muestras, conformando un lote de setenta y dos muestras en total, identificándolas con una numeración correlativa de acuerdo a la salida por la cinta transportadora.

Los frascos fueron precintados con cinta termocontraíble.

Posteriormente, se procedió a etiquetar las muestras en las instalaciones de INTI-SAI.

Para el ensayo interlaboratorio, se descartaron las tres primeras tandas de cuatro frascos cada una

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

Las muestras restantes se distribuyeron entre los participantes.

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

3.1. Datos enviados

Los resultados, tal como fueron informados por los participantes, pueden observarse en las Tablas 1-4

Los participantes n° 5, 9b y 11a informan las cenizas conductimétricas en $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 1).

En los gráficos 1 al 10 se muestran los datos enviados por los participantes, las desviaciones estándar y los valores medios interlaboratorio obtenidos con el procedimiento descrito en el ítem 4, 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 5.

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.

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 6.

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

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

	Valor medio interlab.	Desviación estándar interlab. (s_L)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (s_L relativa %)
Humedad Refractométrica (g/100g)	15,44	0,47	3,0 %
Cenizas (g/100g)	0,120	0,013	10,8 %
Cenizas conductimétricas (mS/cm)	0,350	0,048	13,7 %
Azúcares reductores (g/100g)	76,73	3,38	4,4 %
Fructosa por HPLC (g/100g)	38,56	1,05	2,7 %
Glucosa por HPLC (g/100g)	32,37	3,04	9,4 %
Acidez libre (meq/kg)	18,10	3,59	19,8 %
Índice de diastasa	16,51	4,69	28,4 %
HMF (mg/kg)	14,35	3,52	24,5 %
Color Pfund (mm Pfund)	47,30	6,71	14,2 %

En la Tabla 7 pueden verse los desvíos del promedio de los resultados de cada participante respecto del valor medio interlaboratorio.

Para los parámetros sacarosa aparente, sólidos insolubles, prolina 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 PARTICIPANTES

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:

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

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 participantes)

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

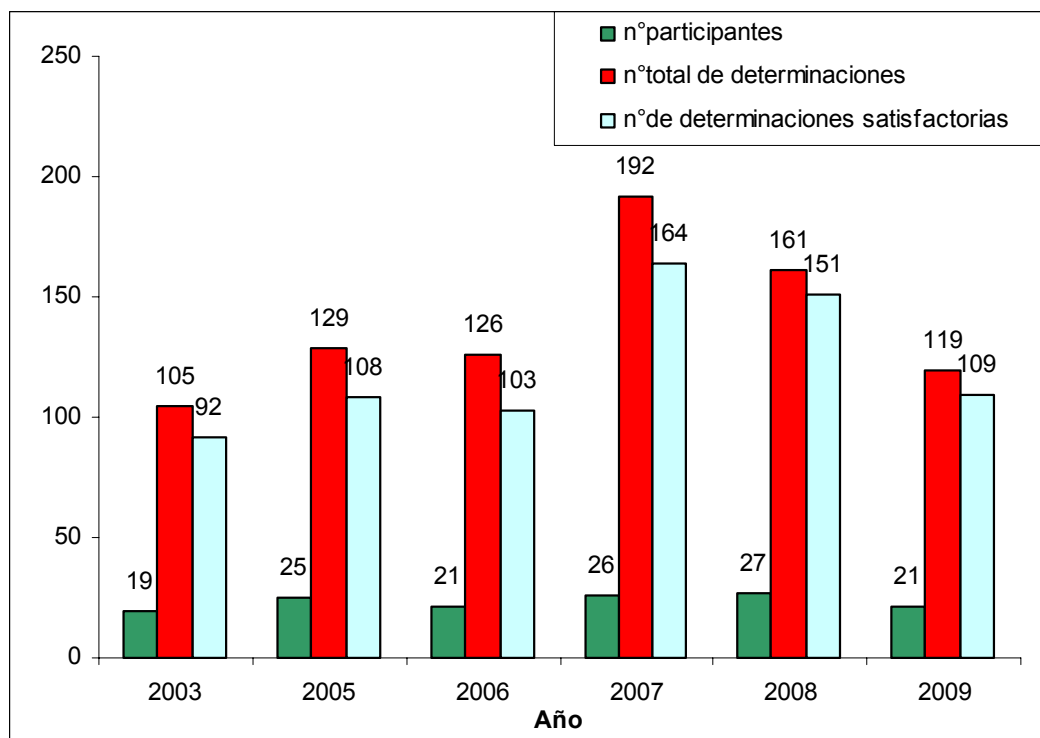
Los valores del parámetro z así obtenidos pueden verse en los gráficos 11 al 20 y en la Tabla 8.

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

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

6. COMENTARIOS

En el siguiente gráfico se muestran el número total de participantes, el número total de determinaciones realizadas y el número total de determinaciones satisfactorias en los distintos ensayos interlaboratorio realizados hasta la fecha:



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

Miel 2009	$Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$Z \geq 3$
Humedad Refractométrica	17	1	1
Cenizas	10	0	0
Cenizas conductimétricas	11	1	0
Azúcares reductores	8	0	0
Fructosa por HPLC	5	0	0
Glucosa por HPLC	5	0	0
Acidez libre	14	1	0
Índice de diastasa	8	1	0
HMF	17	1	0
Color Pfund	15	2	1

Aquellos participantes que hayan obtenido valores de z mayores que 2 deberían revisar la metodología empleada.

A continuación se presenta un análisis individual para cada parámetro analizado que pudo ser evaluado estadísticamente.

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 de concentración.

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

Para el nivel de concentración de la muestra enviada, la norma DIN 10752 establece que dos valores de humedad refractométrica en condiciones de repetibilidad, no pueden diferir entre sí en más de 0,2 g/100g.

De acuerdo a este criterio, debido a la dispersión de sus replicados y a pesar de que el promedio de los datos informados es aceptable, se considera que los resultados informados por los participantes n° 3 y 6 son *no satisfactorios* para el parámetro Humedad Refractométrica a pesar de que obtuvieron un “parámetro z” menor que 2. Por lo tanto se impone realizar un ajuste de la técnica empleada para mejorar la repetibilidad.

Los participantes n°13 y 7 obtuvieron resultados no satisfactorios al obtener un “parámetro z” mayor que 2 y mayor que 3, respectivamente y por ello deberían revisar exhaustivamente su metodología.

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.

Si bien el parámetro z obtenido por el participante n° 2 es menor a 2, la diferencia máxima entre los resultados obtenidos por el participante fue mayor que la desviación estándar interlaboratorio, por lo que el resultado se considera no satisfactorio para el parámetro cenizas.

Cenizas conductimétricas

Los resultados obtenidos por los participantes son aceptables, a excepción del participante n°13 que obtuvo un resultado no satisfactorio con un “parámetro z” mayor que 2 por lo que debería revisar su metodología.

Azúcares reductores

Los resultados obtenidos por los participantes son aceptables.

Si bien el parámetro z obtenido por el participante n°18 es menor a 2, la diferencia máxima entre los resultados obtenidos por el participante fue similar a la desviación estándar interlaboratorio. Se impone realizar un ajuste de la técnica empleada, porque se trata de un componente mayoritario e implica una gran incertidumbre en la medición realizada.

Fructosa y Glucosa por HPLC

Los resultados obtenidos por los participantes son aceptables.

Acidez libre

Los resultados obtenidos por los participantes presentaron una desviación alta para este parámetro.

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.

Índice de diastasa

Los resultados obtenidos por los participantes, para este parámetro, presentaron una desviación alta.

Las fuentes de incertidumbre que contribuyen más fuertemente en esta medición son: el tipo de almidón que se utiliza (debe ser adecuado como sustrato de amilasa), la temperatura de incubación y la calibración del material volumétrico.

El participante n°4 obtuvo un resultado no satisfactorio con un “parámetro z” mayor que 2 por lo que debería revisar su metodología.

Hidroximetilfurfural

Para este parámetro, los resultados enviados por los participantes presentaron una desviación alta.

Usando el mismo criterio que para humedad refractométrica, para el nivel de concentración de la muestra enviada,

- a) la norma IRAM 15937-1 (Método Winkler) establece que dos valores de hidroximetilfurfural en condiciones de repetibilidad, no pueden diferir entre sí en más de 1,36 mg/kg por lo que se considera que los resultados informados por el participante n°10 no son satisfactorios debido a la gran dispersión de sus replicados, a pesar de haber obtenido un “parámetro z” menor que 2, y por lo que debería revisar su metodología.
- b) la norma IRAM 15937-2 (Método White) establece que dos valores de hidroximetilfurfural en condiciones de repetibilidad, no pueden diferir entre sí en más de 1,514 mg/kg. Los participantes que utilizaron este método obtuvieron resultados satisfactorios.

El participante n°19 obtuvo un resultado no satisfactorio con un “parámetro z” mayor que 2 por lo que debería revisar su metodología.

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.

En forma similar a lo ocurrido en el ejercicio anterior, en esta oportunidad no se observó una clara diferencia poblacional en función de la metodología utilizada, por lo que el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio se calcularon utilizando todos los datos informados independientemente del método utilizado.

El valor medio interlaboratorio obtenido, 47,30 mm Pfund, corresponde a un color ámbar extra claro y parte del intervalo correspondiente a la desviación estándar de dicho promedio correspondería a un color ámbar claro. Este hecho presentaría un inconveniente en la comercialización de la miel definida por color, y no así por el milimetraje respectivo.

Los participantes n°1 y 11a obtuvieron resultados no satisfactorios al obtener un “parámetro z” mayor que 2 y el participante n°8, un “parámetro z” mayor que 3, respectivamente y por ello deberían revisar exhaustivamente su metodología.

Comparación con otros ejercicios

En la siguiente tabla pueden compararse la desviación estándar interlaboratorio relativa porcentual de los resultados obtenidos en los interlaboratorios organizados por INTI hasta el momento para los parámetros evaluados estadísticamente.

Ejercicio interlaboratorio "Análisis de miel"						
Parámetro	2003	2005	2006	2007	2008	2009
	Desviación estándar relativa porcentual (%s)					
Humedad	1,7 %	2,1 %	3,7 %	2,2 %	3,3 %	3,0 %
Cenizas	22,6 %	20,5 %	19,1 %	24,0 %	14,1 %	10,8 %
Cenizas conductimétricas	---	11,0 %	9,6 %	7,5 %	8,5 %	13,7 %
Azúcares reductores	4,0 %	4,6 %	2,8 %	5,7 %	5,0 %	4,4 %
Fructosa por HPLC	---	---	---	5,0 %	5,7 %	2,7 %
Glucosa por HPLC	---	---	---	10,8 %	5,7 %	9,4 %
Acidez libre	17,1 %	13,6 %	16,3 %	22,1 %	19,3 %	19,8 %
Índice de Diastasa	9,0 %	13,1 %	10,1 %	15,0 %	24,4 %	28,4 %
Hidroxiacetilfurfural	18,3%	19,3 %	20,9 %	20,2 %	23,2 %	24,5 %
Color Pfund	---	10,1 %	9,3 %	6,0 %	15,7 %	14,2 %

A fin de lograr un mecanismo de mejora continua, solicitamos a los participantes 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	49	14,9	14,9	14,9	0,1220	0,1254	0,1229	395	395	395	76,31	76,70	76,13	0,55	0,52	0,59
2	36	15,1	15,1	15,1	0,10	0,20	0,09	ni	ni	ni	73,1	72,6	72,4	1,0	1,6	2,1
3	44	15,2	15,7	15,6	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
4	23	15,8	15,6	15,7	ni	ni	ni	0,36	0,36	0,36	ni	ni	ni	ni	ni	ni
5	22	15,6	15,6	15,6	ni	ni	ni	306 ⁽¹⁾	305 ⁽¹⁾	303 ⁽¹⁾	ni	ni	ni	ni	ni	ni
6	29	15,1	15,2	15,4	ni	ni	ni	0,355	0,341	0,360	ni	ni	ni	ni	ni	ni
7	61	17,8	17,7	17,8	0,117	0,107	0,112	0,396	0,396	0,397	74,04	73,89	73,96	2,71	3,41	3,41
8	57	14,8	14,8	14,8	0,144	0,130	0,127	0,393	0,392	0,393	79,61	79,61	79,61	0,20	0,20	0,20
9a	50	15,45	15,44	15,45	ni	ni	ni	338,2 ⁽¹⁾	337,0 ⁽¹⁾	337,3 ⁽¹⁾	ni	ni	ni	ni	ni	ni
9b	13	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	78,66	78,82	78,58	0,60	0,59	0,59
10	52	15,8	15,9	15,8	ni	ni	ni	0,38	0,38	0,34	ni	ni	ni	ni	ni	ni
11a	41	15,34	15,26	15,18	0,11	0,12	0,12	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
11b	37	ni	ni	ni	ni	ni	ni	339 ⁽¹⁾	337 ⁽¹⁾	339 ⁽¹⁾	ni	ni	ni	ni	ni	ni
12	71	15,5	15,5	15,5	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
13	31	16,6	16,6	16,6	0,11	0,11	0,11	0,24	0,24	0,24	74,26	74,12	73,65	3,52	3,52	3,49
14	45	15,7	15,6	15,5	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
15a	38	14,9	15,0	15,0	ni	ni	ni	0,362	0,360	0,363	ni	ni	ni	ni	ni	ni
15b	66	ni	ni	ni	0,137	0,141	0,143	ni	ni	ni	81,6	81,9	81,7	2,8	2,8	2,8
15c	59	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
16	28	16,4	16,2	16,2	0,10	0,11	0,10	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
17	14	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
18	54	15,0	15,0	15,0	0,138	0,134	0,136	0,336	0,336	0,336	69,36	72,38	71,43	1,96	1,63	2,35
19	51	15,4	15,2	15,4	0,1192	0,1159	0,1114	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
20	30	15,2	15,2	15,4	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
21	62	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni

ni: no informa

TABLA 2
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	49	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
2	36	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
3	44	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
4	23	ni	ni	ni	39,05	39,21	39,33	33,51	34,20	33,21	0,20	0,30	0,20
5	22	ni	ni	ni	36,59	36,93	36,71	27,64	27,14	27,44	0,27	0,62	0,34
6	29	ni	ni	ni	ni	n	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
7	61	<0,001	<0,001	<0,001	38,4	39,7	39,05	35,8	35,6	35,6	ni	ni	ni
8	57	ni	ni	ni	ni	n	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
9a	50	ni	ni	ni	ni	n	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
9b	13	ni	ni	ni	39,42	39,47	39,39	32,84	32,87	32,83	0,18	0,19	0,18
10	52	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
11a	41	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
11b	37	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
12	71	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
13	31	0,01	0,01	0,01	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
14	45	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
15a	38	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
15b	66	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
15c	59	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
16	28	ni	ni	ni	38,8	37,3	39,0	33,3	31,6	31,9	0,60	0,69	0,72
17	14	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
18	54	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
19	51	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
20	30	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
21	62	ni	ni	ni	ni	n	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni

ni: no informa

TABLA 3
Datos enviados por los participantes

Part. n°	Muestra n°	Acidez libre (meq/kg)			Índice de Diastasa			Hidroximetilfurfural (HMF) (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	49	19,34	21,92	19,93	16,4	16,7	17,2	13,96	12,90	13,36	ni	ni	ni
2	36	15,9	15,4	16,4	17,1	17,8	18,1	11	11,3	11,6	ni	ni	ni
3	44	ni	ni	ni	ni	ni	ni	19,9	19,7	19,7	ni	ni	ni
4	23	13,5	14,0	13,0	26,0	26,0	26,0	18,4	17,9	17,6	ni	ni	ni
5	22	27,78	30,56	27,89	12,96	12,14	11,83	10,22	9,71	10,73	ni	ni	ni
6	29	15,02	15,02	15,12	ni	ni	ni	15,17	15,36	15,55	ni	ni	ni
7	61	16,51	16,51	16,51	20,98	23,62	22,30	12,22	12,56	12,39	1117,22	1117,22	1117,22
8	57	24,0	24,0	24,50	19,1	20,3	19,3	13,5	13,6	13,6	540,0	532,4	498,6
9a	50	ni	ni	ni	13,7	14,4	14,4	13,1	13,4	14,1	563,2	583,3	567,9
9b	13	13,8	13,7	13,8	ni	ni	ni	n	ni	ni	ni	ni	ni
10	52	ni	ni	ni	ni	ni	ni	15,2	12,5	12,1	ni	ni	ni
11a	41	15,90	16,09	16,04	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
11b	37	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
12	71	18,0	19,1	19,0	ni	ni	ni	15,9	15,5	16,1	ni	ni	ni
13	31	23,84	24,34	23,85	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
14	45	ni	ni	ni	ni	ni	ni	18,3	18,8	18,7	ni	ni	ni
15a	38	19,8	20,4	19,30	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
15b	66	ni	ni	ni	ni	ni	ni	12,4	12,6	12,4	ni	ni	ni
15c	59	ni	ni	ni	14,4	14,0	14,0	ni	ni	ni	ni	ni	ni
16	28	20,8	19,82	19,82	ni	ni	ni	18,8	18,6	18,4	ni	ni	ni
17	14	ni	ni	ni	ni	ni	ni	17,8	17,1	17,8	ni	ni	ni
18	54	17,9	15,8	17,4	11,73	11,44	11,35	12,0	12,3	12,3	ni	ni	ni
19	51	19,729	19,449	19,679	ni	ni	ni	6,38	6,24	5,94	ni	ni	ni
20	30	ni	ni	ni	ni	ni	ni	n	ni	ni	ni	ni	ni
21	62	ni	ni	ni	ni	ni	ni	14,5	15,0	15,3	ni	ni	ni

ni: no informa

Tabla 4
Datos enviados por los participantes - Color

Part. n°	Muestra n°	Color Pfund (mm Pfund)			Metodología
		Dato 1	Dato 2	Dato 3	
1	49	65	65	65	Método Colorimétrico (Comparador Lovibond) IRAM 15934:1995
2	36	43,9	44,9	45,4	Norma IRAM 15941-2-1997
3	44	45	44	45	HANNA C221 Honey
4	23	45	47	46	Hanna Colorimeter
5	22	46	45	44	Colorimetría Digital
6a	29	46	46	46	IRAM 15941-2
6b	29	45	45	45	IRAM 15941-1
7	61	48,9	48,7	48,8	IRAM 15491-3
8	57	112	112	109	Espectrofotometrico Metodo Bianchi-CEDIA
9a	50	ni	ni	ni	
9b	13	35	35	35	Colorímetro Lovibond 2000
10	52	46	46	43	IRAM 15941-2/97
11a	41	64,9	61,0	56,8	Colorímetro Pfund
11b	37	ni	ni	ni	
12	71	51,0	51,5	52,0	Colorímetro Pfund (método interno ME-02)
13	31	ni	ni	ni	
14	45	50	50	50	Comparador Lovibond
15a	38	41	41	40	Colorímetro digital Hanna C221
15b	66	ni	ni	ni	
15c	59	ni	ni	ni	
16	28	44,5	45	46	Colorímetro Digital HANNA C221
17	14	ni	ni	ni	
18	54	55,3	55,2	55,4	IRAM 15941-2 (1997)
19	51	46	47	47	HANNA C221
20	30	ni	ni	ni	
21	62	ni	ni	ni	

ni: no informa

TABLA 5
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Humedad Refractométrica	Cenizas	Cenizas conductimétricas
1	Método Refractométrico AOAC 969.38, 1990 IRAM 15931, 1994	Método gravimétrico CAA 15.6 – CAC 7.5	Técnica Louveaux
2	AOAC OFFICIAL METHODS 969.38. Ed 17 th ED2000	CAC Vol III, Supl 2, 1990	---
3	Refractómetro ATAGO MMR-2V	---	---
4	International Commission of Honey 2002	---	International Comission of Honey 2002
5	Refractometría	---	Conductimetría
6	Refractómetro manual	---	IRAM 15945
7	IRAM 15931:2007		IRAM 15945:1994
8	AOAC 969.38-B(2006)	AOAC 920.181:2006	IRAM 15945:1997
9a	Método de Laboratorio Refractómetro ABBE a 20°C	---	Norma IRAM 15945
9b	---	---	---
10	IRAM 15931/94 Refractómetro	---	IRAM 15945/94
11	AOAC 969.38	International Honey Commission Methods	
12	(método interno ME-01) AOAC 969.38	---	---
13	AOAC 969.38B – 17 edición – Año 2000	AOAC 920.181 Modificado sin IR 17 edición – Año 2000	INCUMSA – 15 Edición – Año 1970
14	Refractométrico a 20°C C.A.A	---	---
15a	Refractómetro Digital ATAGO a 20°C	---	Norma IRAM 15945 (1997)
15b	---	IRAM 15932. Miel. Determinación de Cenizas	---
15c	---	---	---
16	Norma 15931 (modificada para refractómetro manual)	IRAM 15932	---
17	---	---	---
18	AOAC 969.38 B(1995)	IRAM 15932 (1994)	IRAM 15945 (1997)
19	AOAC 969.38 18 th edicion, 2005	AOAC 920,181 18 th edición 2005	---
20	Norma IRAM 15931:2007 Segunda edición 10/04/2007 (A 20°C con Refractómetro de Abbe)	---	---
21	---	---	---



TABLA 5 (Continuación)
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Azúcares reductores	Sacarosa aparente	Sólidos insolubles
1	Titulación: Método de Felhing-Causse y Bonnans. IRAM 15934:1995 – CAA 15.2		---
2	CAC Vol III, Supl 2, 1990		---
3	---	---	---
4	---	---	---
5	---	---	---
6	---	---	---
7	CAC		IRAM 15936:1994
8	Fehling Causse Bonnans		---
9a	---	---	---
9b	CAC Volumen III 1edición Suplemento 2 con modificaciones		---
10	---	---	---
11	---	---	---
12	---	---	---
13	Método Fehling – Causse - Bonnans		Método Propio
14	---	---	---
15a	---	---	---
15b	Codex Alimentarius. CAC/VOL III 1ª ed – Supl 2 – Sección 7.2 (1990)		---
15c	---	---	---
16	---	---	---
17	---	---	---
18	IRAM 15934 (1995)		---
19	---	---	---
20	---	---	---
21	---	---	---



TABLA 5 (Continuación)
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Fructosa por HPLC	Glucosa por HPLC	Sacarosa por HPLC
1	---	---	---
2	---	---	---
3	---	---	---
4	International Commission of Honey 2002		
5	HPLC IR		
6	---	---	---
7	Electrof. Capilar		---
8	---	---	---
9a	---	---	---
9b	Columna Phenomenex Rezex RCM Monosaccharide. Precolumna: Carbo Ca Fase móvil: agua. Caudal: 0.60 ml/min- Detector: Índice de refracción a 70°C		Columna Kromasil KR 100-5NH ₂ ; 250 x 4.6 mm. Precolumna Phenomenex NH ₂ ; 4 mm L x 3,0 mm ID. Detector: índice de refracción a 30°C
10	---	---	---
11	---	---	---
12	---	---	---
13	---	---	---
14	---	---	---
15a	---	---	---
15b	---	---	---
15c	---	---	---
16	IRAM 15946		
17	---	---	---
18	---	---	---
19	---	---	---
20	---	---	---
21	---	---	---

TABLA 5 (Continuación)
Métodos utilizados por los participantes

Part.	Acidez libre	Índice de Diastasa	Hidroximetilfurfural (HMF)
1	Titulación CAC 7.6 – CAA 15.7 IRAM 15933:1994	Espectrofotometría AOAC 958.09	Espectrofotometría: Método de White AOAC 980.23 – CAA 15.9B
2	AOAC OFFICIAL METHODS 962.19 Ed 17 th Ed 2000	CAC, Vol III, Supl 2, 1990	Manual AOAC Ed 17th Ed 2000. 980.23
3	---	---	HPLC- UV (284 mm)
4	International Commission of Honey 2002	International Commission of Honey 2002 – Phadebas Method	International Commission of Honey 2002
5	Valoración ácido-base	Espectrofotometría	
6	IRAM 15933	---	IRAM 15937-1
7	IRAM 15933:2007	CAA	IRAM 15937-2:2007
8	AOAC 962.19:2009	AOAC 958.09:2006	AOAC 980.23:2006
9a	---	AOAC Official Method 958.09 – Vol II- Ed 16 th (1995)	Norma IRAM 15937-2:2007
9b	Norma IRAM 15933:2007	---	---
10	---	---	Winkler IRAM 15937 (1/95)
11	AOAC 962.19	---	---
12	Norma IRAM 15933 (método interno ME-06)	---	(método interno ME.04) Norma IRAM 15937-2
13	AOAC 962.19 – 17 edición – Año 2000	---	---
14	---	---	Método de White IRAM 15937/2 1995
15a	AOAC 962.19 (1995)	---	---
15b	---	---	AOAC 980.23 (1995)
15c	---	AOAC 958.09 (1995)	---
16	Norma IRAM 15933	---	Norma IRAM 15937-1
17	---	---	HARMONISED METHODS OF THE INTERNATIONAL HONEY COMMISSION –(2002)
18	AOAC 962.19 (1995)	AOAC 958.09 (1995)	AOAC 980.23 (1995)
19	AOAC 962.19 18 th edición 2005	---	AOAC 980.23 18 th edición 2005
20	---	---	---
21	---	---	AOAC 980.23 17 th Ed. (2000)



Tabla 6
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	14,9	14,9	14,9		0,1220	0,1254	0,1229		395	395	395		76,31	76,70	76,13	
2	15,1	15,1	15,1		0,10	0,20	0,09	C	ni	ni	ni		73,1	72,6	72,4	
3	15,2	15,7	15,6	C	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
4	15,8	15,6	15,7		ni	ni	ni		0,36	0,36	0,36		ni	ni	ni	
5	15,6	15,6	15,6		ni	ni	ni		306	305	303		ni	ni	ni	
6	15,1	15,2	15,4		ni	ni	ni		0,355	0,341	0,360	C	ni	ni	ni	
7	17,8	17,7	17,8	G	0,117	0,107	0,112		0,396	0,396	0,397		74,04	73,89	73,96	
8	14,8	14,8	14,8		0,144	0,130	0,127		0,393	0,392	0,393		79,61	79,61	79,61	
9a	15,45	15,44	15,45		ni	ni	ni		338,2	337,0	337,3		ni	ni	ni	
9b	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni		78,66	78,82	78,58	
10	15,8	15,9	15,8		ni	ni	ni		0,38	0,38	0,34	C	ni	ni	ni	
11a	15,34	15,26	15,18		0,11	0,12	0,12		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
11b	ni	ni	ni		ni	ni	ni		339	337	339		ni	ni	ni	
12	15,5	15,5	15,5		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
13	16,6	16,6	16,6		0,11	0,11	0,11		0,24	0,24	0,24		74,26	74,12	73,65	
14	15,7	15,6	15,5		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
15a	14,9	15,0	15,0		ni	ni	ni		0,362	0,360	0,363		ni	ni	ni	
15b	ni	ni	ni		0,137	0,141	0,143		ni	ni	ni		81,6	81,9	81,7	
15c	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
16	16,4	16,2	16,2		0,10	0,11	0,10		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
17	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
18	15,0	15,0	15,0		0,138	0,134	0,136		0,336	0,336	0,336		69,36	72,38	71,43	C
19	15,4	15,2	15,4		0,1192	0,1159	0,1114		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
20	15,2	15,2	15,4		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
21	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	

ni: no informa

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



Tabla 6 (cont.)
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° part	Fructosa por HPLC (g/100g)				Glucosa por HPLC (g/100g)				Acidez libre (meq/kg)			
	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T
1	ni	ni	ni		ni	ni	ni		19,34	21,92	19,93	C
2	ni	ni	ni		ni	ni	ni		15,9	15,4	16,4	
3	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
4	39,05	39,21	39,33		33,51	34,20	33,21		13,5	14,0	13,0	
5	36,59	36,93	36,71		27,64	27,14	27,44		27,78	30,56	27,89	C
6	ni	n	ni		ni	ni	ni		15,02	15,02	15,12	
7	38,4	39,7	39,05		35,8	35,6	35,6		16,51	16,51	16,51	
8	ni	n	ni		ni	ni	ni		24,0	24,0	24,50	
9a	ni	n	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
9b	39,42	39,47	39,39		32,84	32,87	32,83		13,8	13,7	13,8	
10	ni	n i	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
11a	ni	ni	ni		ni	ni	ni		15,90	16,09	16,04	
11b	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
12	ni	ni	ni		ni	ni	ni		18,0	19,1	19,0	
13	ni	ni	ni		ni	ni	ni		23,84	24,34	23,85	
14	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
15a	ni	ni	ni		ni	ni	ni		19,8	20,4	19,30	
15b	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
15c	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
16	38,8	37,3	39,0		33,3	31,6	31,9		20,8	19,82	19,82	
17	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
18	ni	ni	ni		ni	ni	ni		17,9	15,8	17,4	C
19	ni	ni	ni		ni	ni	ni		19,729	19,449	19,679	
20	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
21	ni	n	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	

ni: no informa

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

Tabla 6 (cont.)
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° part	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
1	16,4	16,7	17,2		13,96	12,90	13,36		65	65	65	
2	17,1	17,8	18,1		11	11,3	11,6		43,9	44,9	45,4	
3	ni	ni	ni		19,9	19,7	19,7		45	44	45	
4	26,0	26,0	26,0		18,4	17,9	17,6		45	47	46	
5	12,96	12,14	11,83		10,22	9,71	10,73		46	45	44	
6a	ni	ni	ni		15,17	15,36	15,55		46	46	46	
6b	ni	ni	ni		n	ni	ni		45	45	45	
7	20,98	23,62	22,30	C	12,22	12,56	12,39		48,9	48,7	48,8	
8	19,1	20,3	19,3		13,5	13,6	13,6		112	112	109	I
9a	13,7	14,4	14,4		13,1	13,4	14,1		ni	ni	ni	
9b	ni	ni	ni		n	ni	ni		35	35	35	
10	ni	ni	ni		15,2	12,5	12,1	C	46	46	43	C
11a	ni	ni	ni		ni	ni	ni		64,9	61,0	56,8	C
11b	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
12	ni	ni	ni		15,9	15,5	16,1		51,0	51,5	52,0	
13	ni	ni	ni		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
14	ni	ni	ni		18,3	18,8	18,7		50	50	50	
15a	ni	ni	ni		ni	ni	ni		41	41	40	
15b	ni	ni	ni		12,4	12,6	12,4		ni	ni	ni	
15c	14,4	14,0	14,0		ni	ni	ni		ni	ni	ni	
16	ni	ni	ni		18,8	18,6	18,4		44,5	45	46	
17	ni	ni	ni		17,8	17,1	17,8		ni	ni	ni	
18	11,73	11,44	11,35		12,0	12,3	12,3		55,3	55,2	55,4	
19	ni	ni	ni		6,38	6,24	5,94		46	47	47	
20	ni	ni	ni		n	ni	ni		ni	ni	ni	
21	ni	ni	ni		14,5	15,0	15,3		ni	ni	ni	

ni: no informa

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 7
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	14,9	-3,2	0,12	2,9	0,395	12,9	76,38	-0,5
2	15,1	-1,9	0,13	8,3	-	-	72,7	-5,3
3	15,50	0,6	-	-	-	-	-	-
4	15,7	1,9	-	-	0,36	2,9	-	-
5	15,6	1,3	-	-	0,30	-13,0	-	-
6	15,23	-1,1	-	-	0,35	0,6	-	-
7	17,77	15,4	0,112	-6,7	0,40	13,2	73,96	-3,6
8	14,8	-3,9	0,13	11,4	0,39	12,2	79,61	3,8
9a	15,45	0,3	-	-	0,34	-3,6	-	-
9b	-	-	-	-	-	-	78,69	2,6
10	15,83	2,8	-	-	0,37	4,8	-	-
11a	15,26	-0,9	0,12	-2,8	-	-	-	-
11b	-	-	-	-	0,34	-3,3	-	-
12	15,5	0,6	-	-	-	-	-	-
13	16,6	7,8	0,11	-8,3	0,24	-31,4	74,01	-3,5
14	15,6	1,3	-	-	-	-	-	-
15a	14,97	-2,8	-	-	0,36	3,3	-	-
15b	-	-	0,14	16,9	-	-	81,73	6,5
15c	-	-	-	-	-	-	-	-
16	16,27	5,6	0,10	-13,9	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-
18	15,00	-2,6	0,14	13,3	0,34	-4,0	71,06	-7,4
19	15,33	-0,4	0,12	-3,7	-	-	-	-
20	15,27	-0,9	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 7 (cont.)
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio

n°	Fructosa por HPLC (g/100g)		Glucosa por HPLC (g/100g)		Acidez libre (meq/kg)	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	-	-	-	-	20,40	12,7
2	-	-	-	-	15,90	-12,2
3	-	-	-	-	-	-
4	39,20	1,55	33,64	3,92	13,50	-25,4
5	36,74	-4,81	27,41	-15,33	28,74	58,8
6	-	-	-	-	15,05	-16,8
7	39,05	1,2	35,67	10,18	16,51	-8,8
8	-	-	-	-	24,17	33,5
9a	-	-	-	-	-	-
9b	39,43	2,1	32,85	1,47	13,77	-23,9
10	-	-	-	-	-	-
11a	-	-	-	-	16,01	-11,5
11b	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	18,7	3,3
13	-	-	-	-	24,01	32,7
14	-	-	-	-	-	-
15a	-	-	-	-	19,83	9,6
15b	-	-	-	-	-	-
15c	-	-	-	-	-	-
16	38,37	-0,6	32,27	-0,32	20,15	11,3
17	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	17,03	-5,9
19	-	-	-	-	19,62	8,4
20	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-



Tabla 7 (cont.)
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio

n° part	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
1	16,77	1,6	13,41	-6,9	65,00	-
2	17,67	7,0	11,3	-21,5	44,73	-5,4
3	-	-	19,77	37,3	45	-5,6
4	26	57,5	17,97	24,8	46	-2,7
5	12,31	-25,4	10,22	-29,0	45	-4,9
6a	-	-	15,36	6,7	46,0	-2,7
6b	-	-	-	-	45,00	-4,9
7	22,30	35,1	12,39	-14,0	48,8	3,2
8	19,57	18,5	13,57	-5,8	110,93	134,5
9a	14,17	-14,2	13,53	-6,0	-	-
9b	-	-	-	-	35,00	-26,0
10	-	-	13,27	-7,9	45	-4,9
11a	-	-	-	-	61	28,8
11b	-	-	-	-	-	-
12	-	-	15,83	10,0	51,50	8,9
13	-	-	-	-	-	-
14	-	-	18,60	29,2	50	5,7
15a	-	-	-	-	41	-14,0
15b	-	-	12,47	-13,4	-	-
15c	14,13	-14,4	-	-	-	-
16	-	-	18,60	29,2	45,17	-4,5
17	-	-	17,57	22,0	-	-
18	11,51	-30,3	12,20	-15,3	55	16,9
19	-	-	6,19	-57,0	46,67	-1,3
20	-	-	-	-	-	-
21	-	-	14,93	3,7	-	-

Tabla 8
Parámetro z

Parámetro	Humedad	Cenizas	Cenizas	Azúcares	Fructosa	Glucosa
Participante	Refractométrica		Conductimétricas	Reductores	por HPLC	por HPLC
1	-1,13	0,18	1,02	-0,10	-	-
2	-0,71	0,70	-	-1,19	-	-
3	0,14	-	-	-	-	-
4	0,56	-	0,29	-	0,61	0,42
5	0,35	-	-0,87	-	-1,73	1,63
6a	-0,43	-	0,12	-	-	-
6b	-	-	-	-	-	-
7	4,90	-0,73	1,04	-0,82	0,47	1,08
8	-1,34	0,99	0,97	0,85	-	-
9a	0,02	-	-0,18	-	-	-
9b	-	-	-	0,58	0,83	0,16
10	0,84	-	0,43	-	-	-
11a	-0,37	-0,36	-	-	-	-
11b	-	-	-0,16	-	-	-
12	0,14	-	-	-	-	-
13	2,45	-0,89	-2,21	-0,80	-	-
14	0,35	-	-	-	-	-
15a	-0,99	-	0,32	-	-	-
15b	-	1,52	-	1,48	-	-
15c	-	-	-	-	-	-
16	1,75	-1,42	-	-	-0,18	0,03
17	-	-	-	-	-	-
18	-0,92	1,17	-0,21	-1,68	-	-
19	-0,21	-0,45	-	-	-	-
20	-0,36	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-



Tabla 8 (cont)
Parámetro z

Parámetro	Acidez libre	Índice de	HMF	Color Pfund
Participante		diastasa		
1	0,64	0,05	-0,27	2,64
2	-0,61	0,25	-0,86	-0,38
3	-	-	1,54	-0,39
4	-1,28	2,02	1,03	-0,19
5	2,96	-0,90	-1,17	-0,34
6a	-0,85	-	0,29	-0,19
6b	-	-	-	-0,34
7	-0,44	1,23	-0,55	0,22
8	1,69	0,65	-0,22	9,48
9a	-	-0,50	-0,23	-
9b	-1,21	-	-	-1,83
10	-	-	-0,31	-0,34
11a	-0,58	-	-	2,03
11b	-	-	-	-
12	0,17	-	0,42	0,63
13	1,64	-	-	-
14	-	-	1,21	0,40
15a	0,48	-	-	-0,99
15b	-	-	-0,53	-
15c	0,57	-0,51	-	-
16	-	-	1,21	-0,32
17	-	-	0,91	-
18	-0,30	-1,07	-0,61	1,19
19	0,42	-	-2,31	-0,09
20	-	-	-	-
21	-	-	0,17	-

Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - Humedad refractométrica

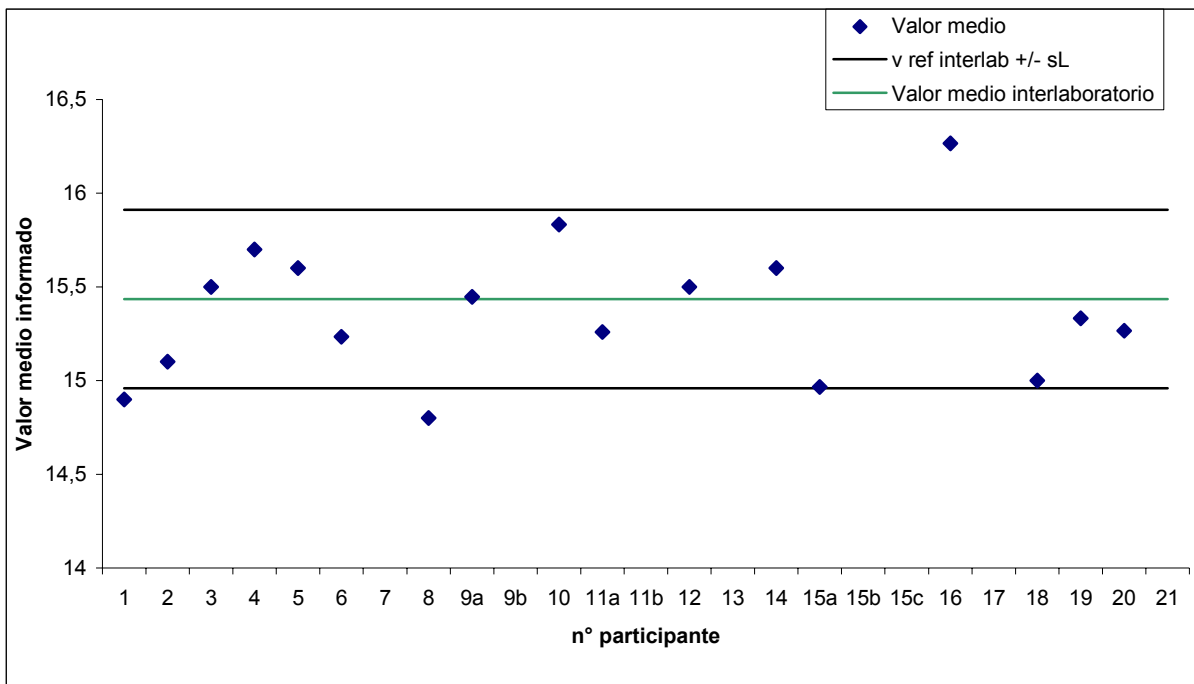


Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Cenizas

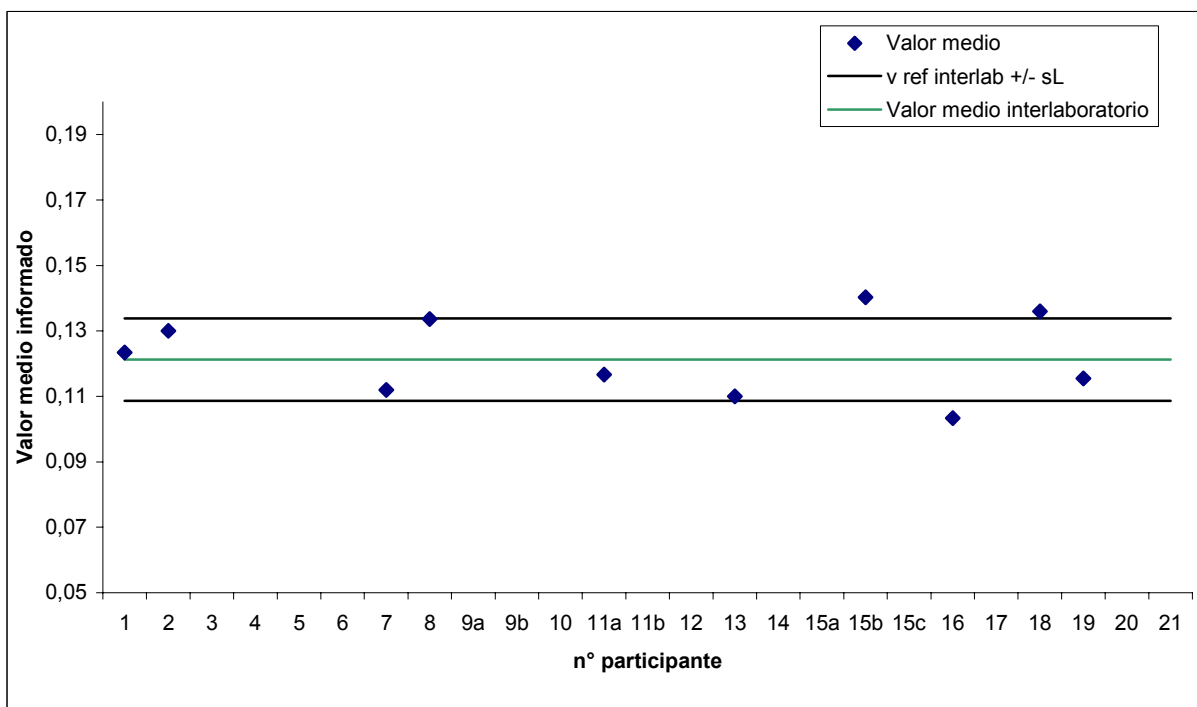


Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - Cenizas conductimétricas

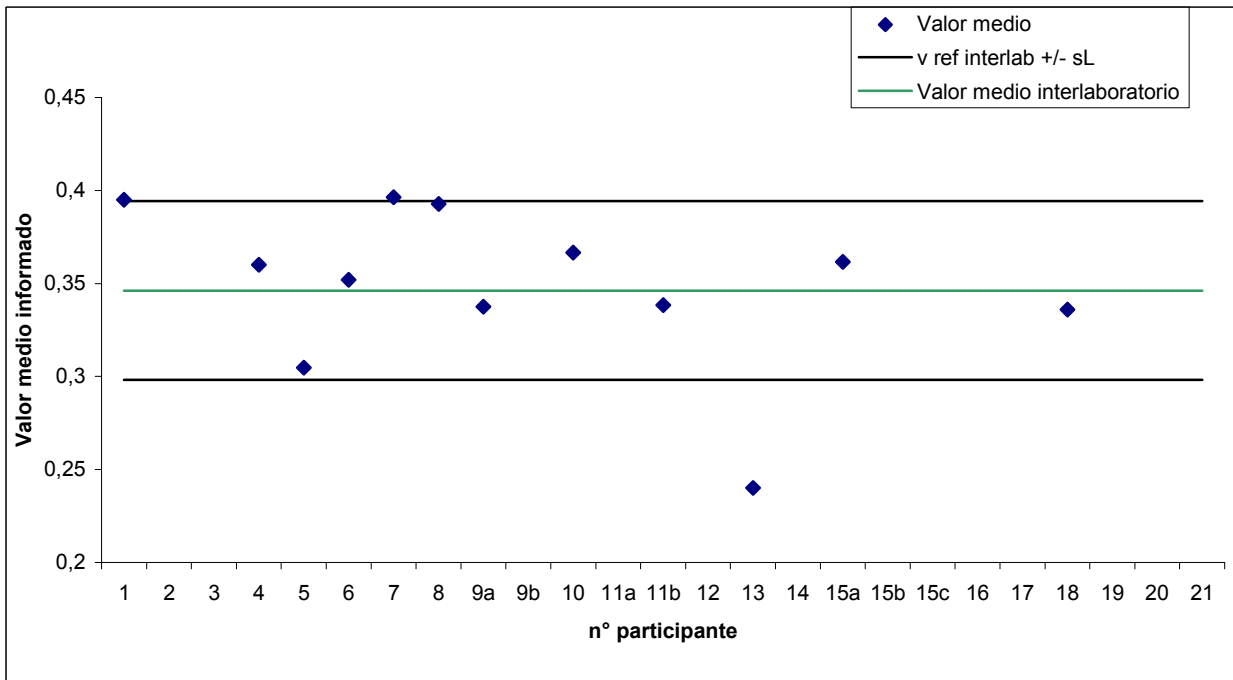


Gráfico 4
Datos enviados por los participantes - Azúcares reductores

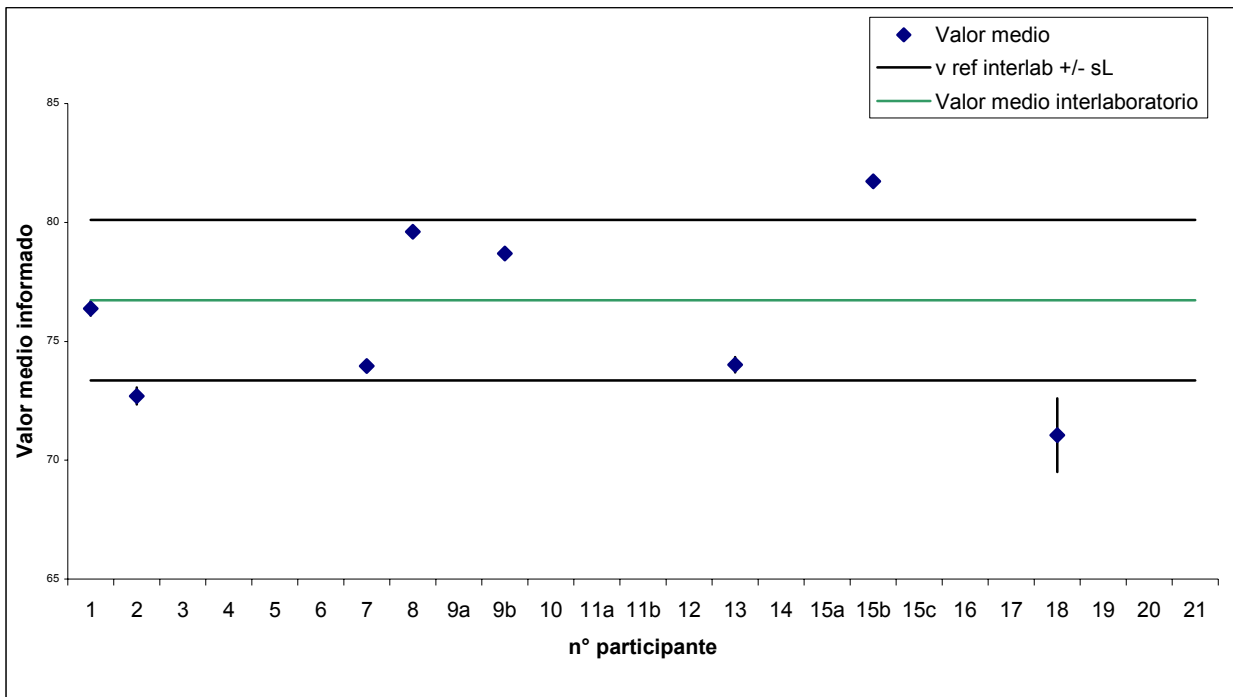




Gráfico 5
Datos enviados por los participantes - Fructosa por HPLC

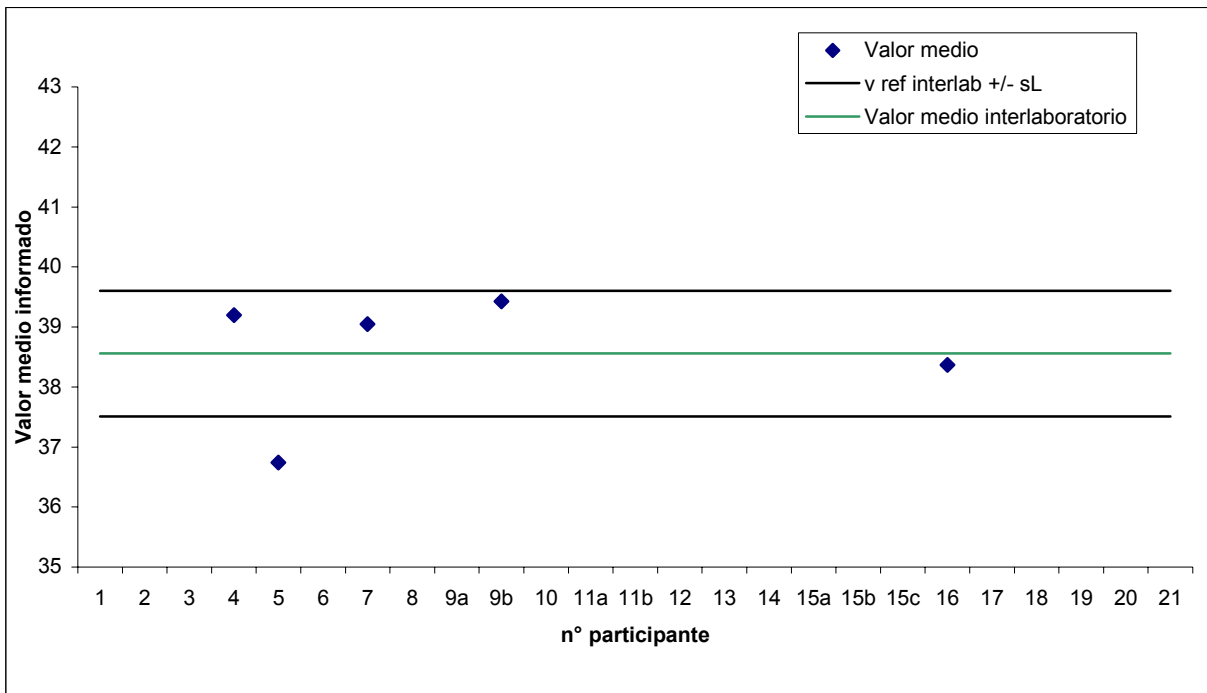


Gráfico 6
Datos enviados por los participantes - Glucosa por HPLC

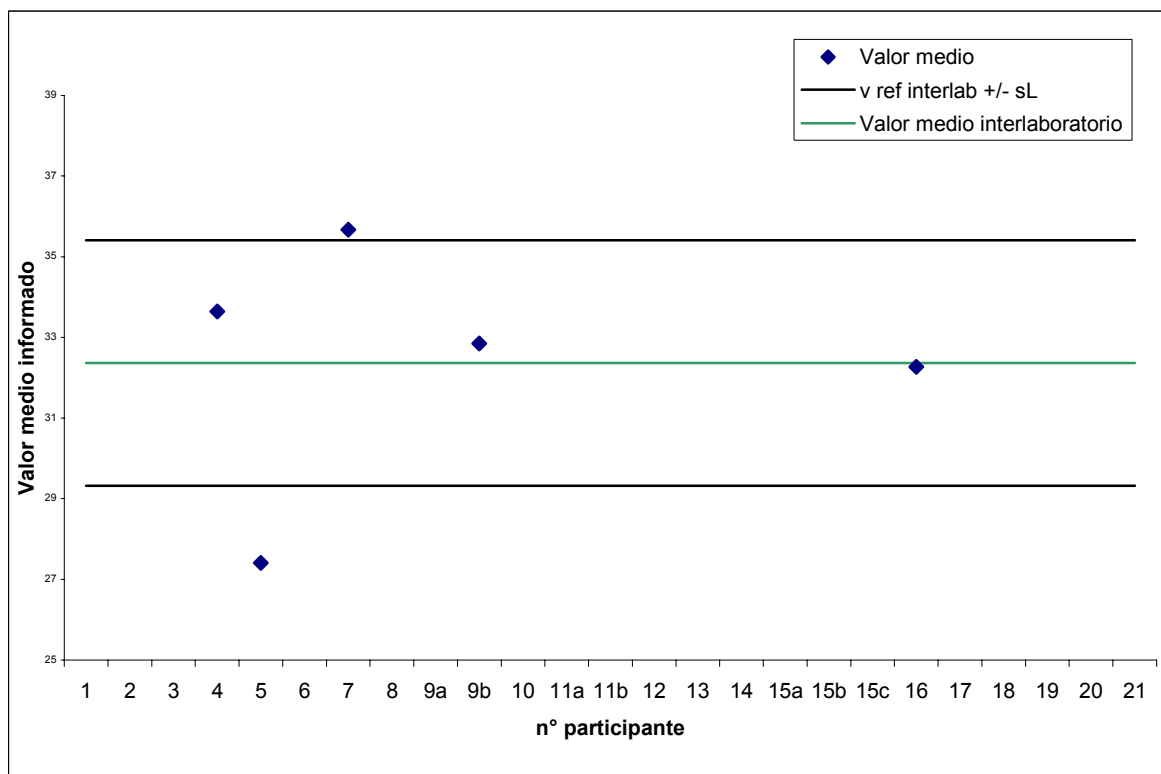


Gráfico 7
Datos enviados por los participantes - Acidez libre

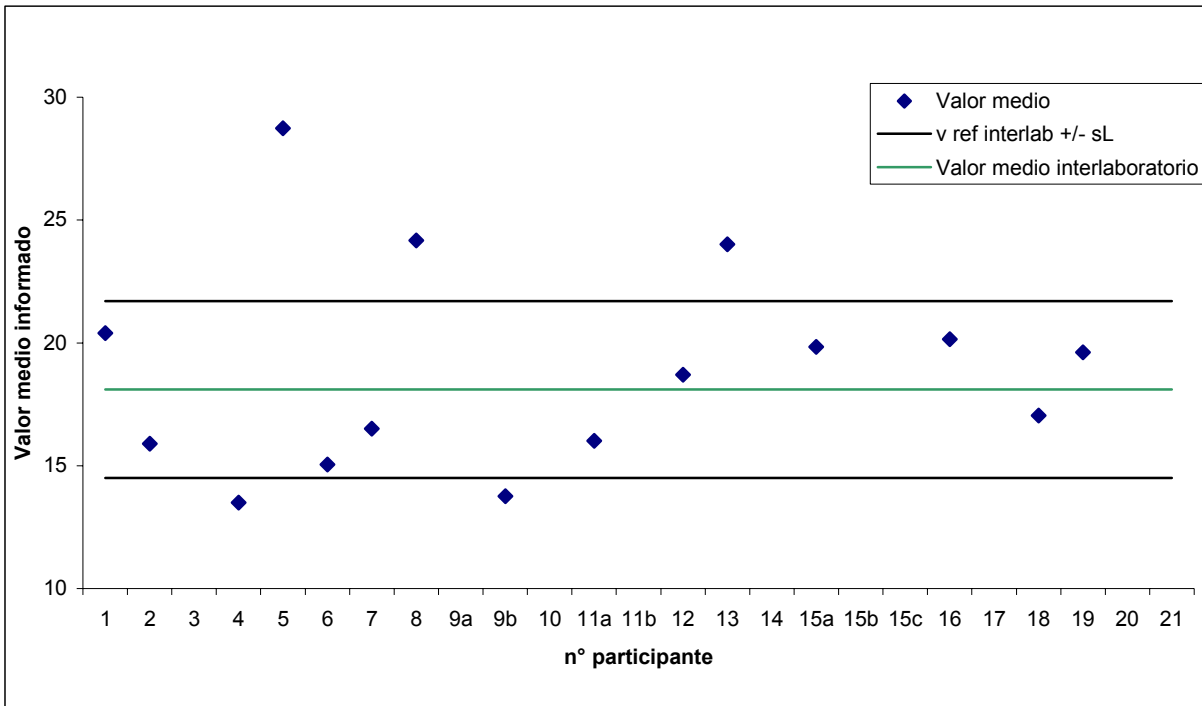


Gráfico 8
Datos enviados por los participantes - Índice de diastasa

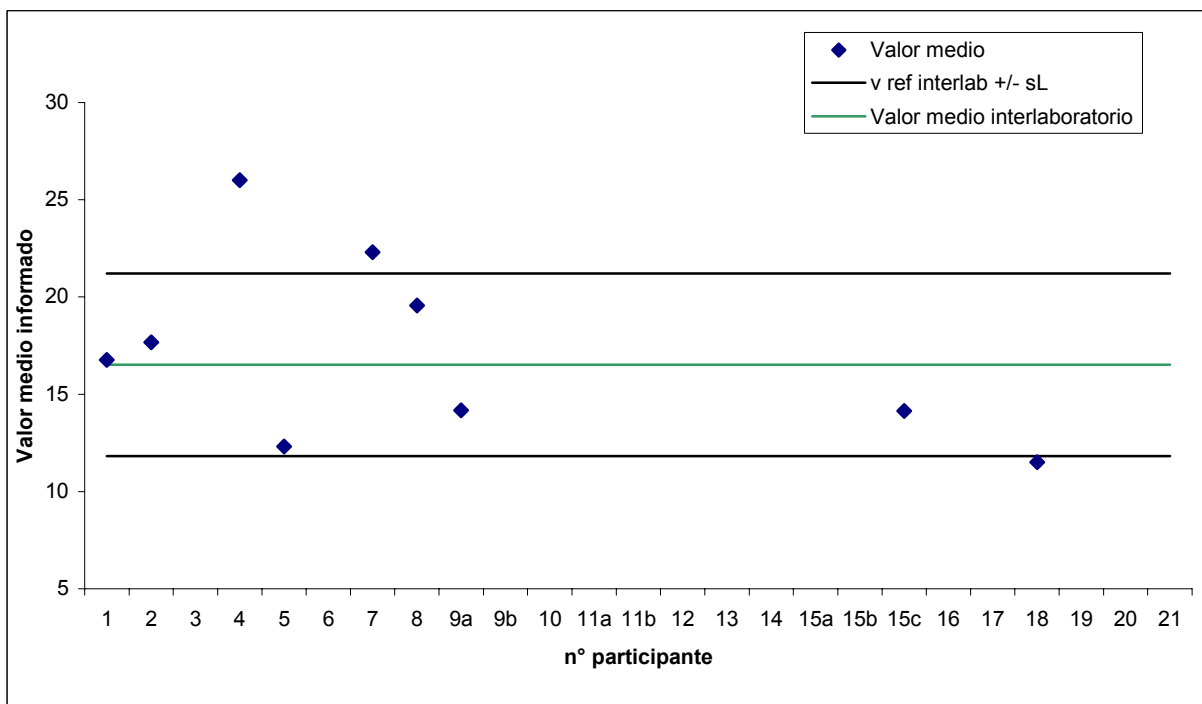


Gráfico 9
Datos enviados por los participantes - Hidroximetilfurfural

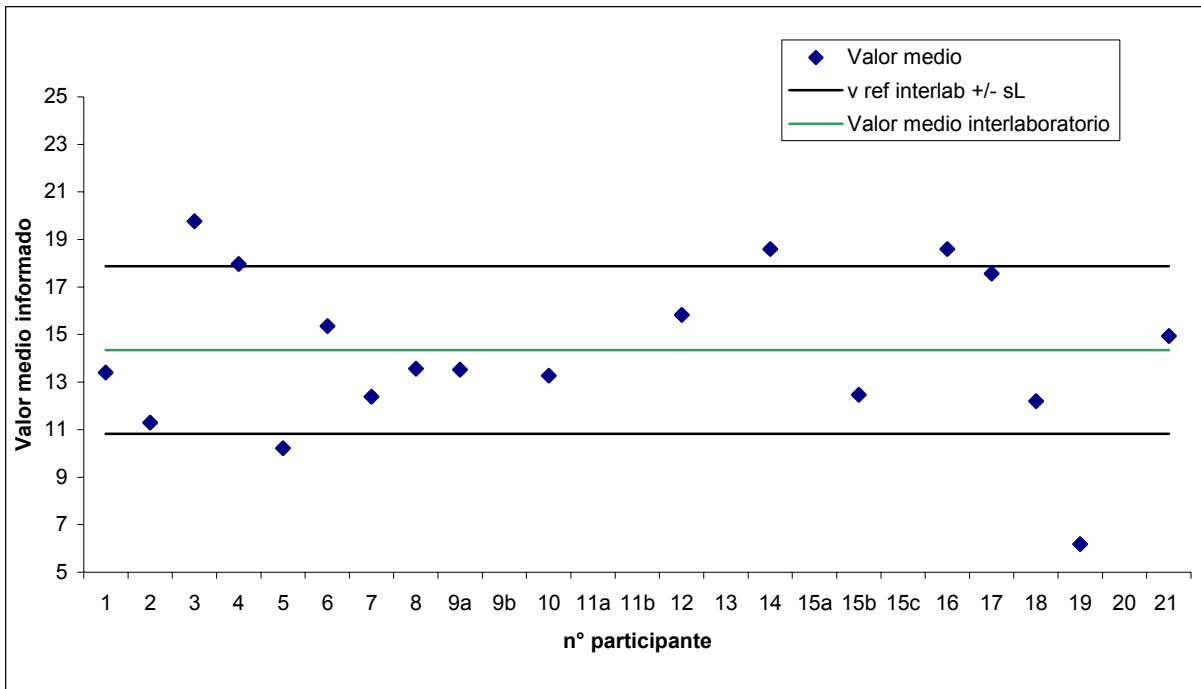
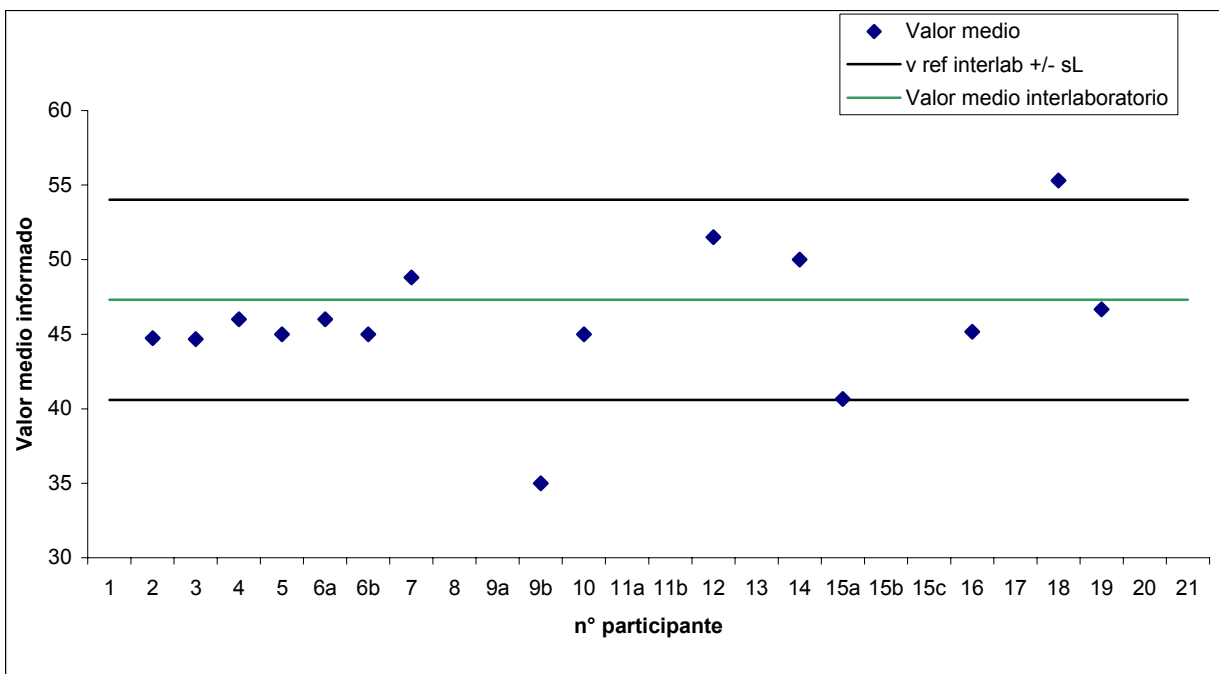


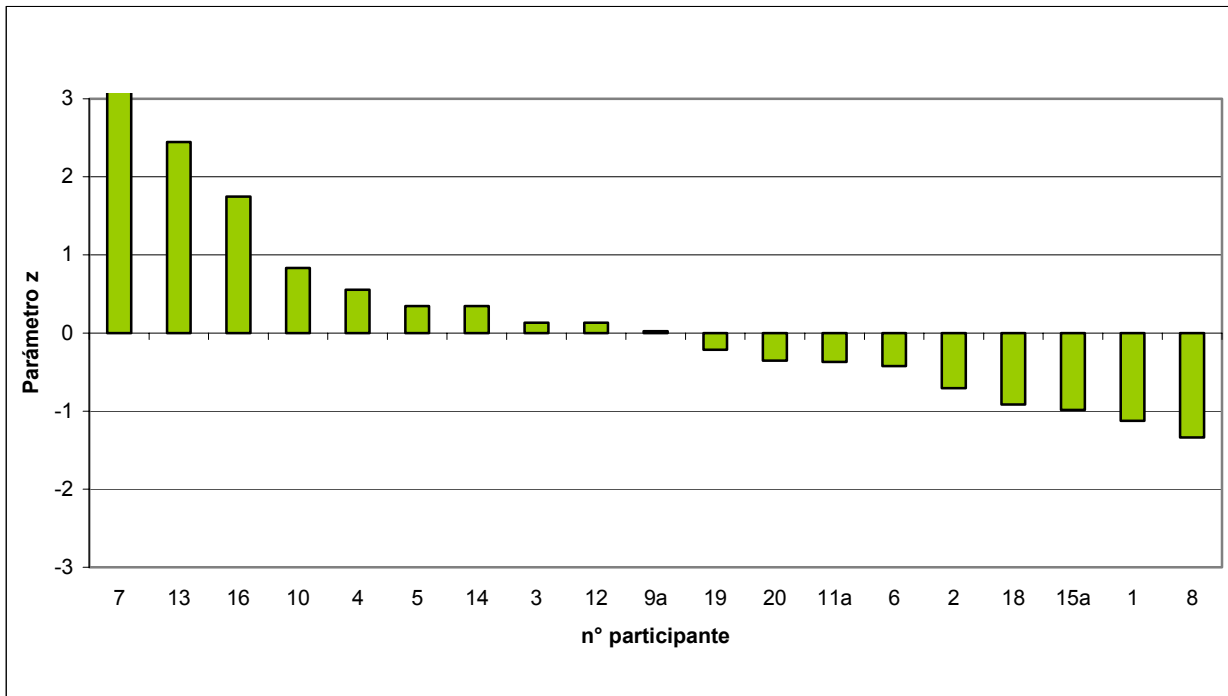
Gráfico 10
Datos enviados por los participantes - Color Pfund



Dato que excede los límites del gráfico

Lab	Valor medio
8	110,93
11a	60,9

Gráfico 11
Parámetro z - Humedad refractométrica



Dato que excede los límites del gráfico

Lab	z
7	4,90

Gráfico 12
Parámetro z - Cenizas

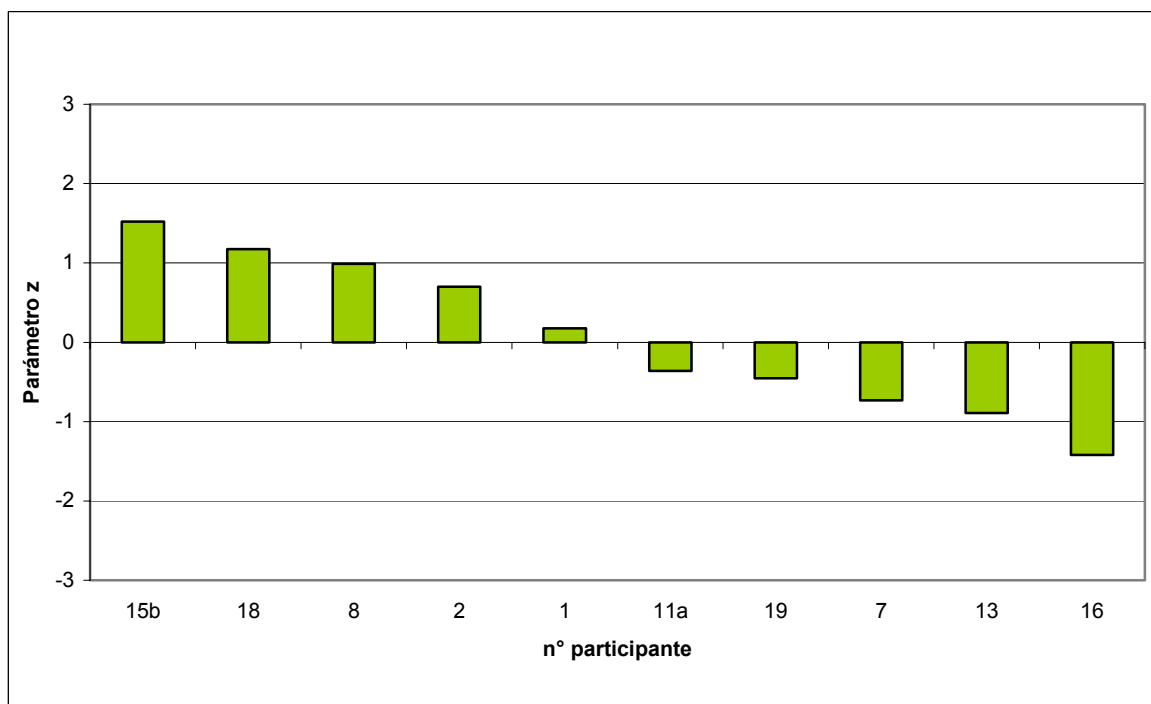


Gráfico 13
Parámetro z - Cenizas conductimétricas

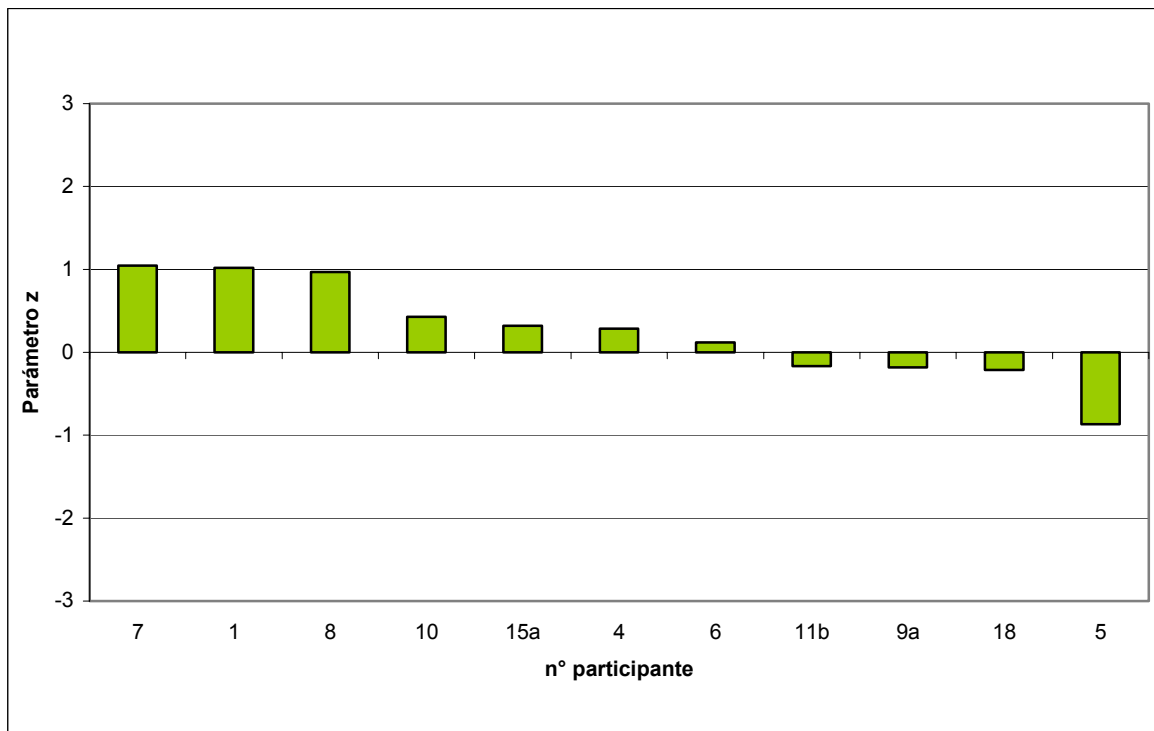


Gráfico 14
Parámetro z - Azúcares reductores

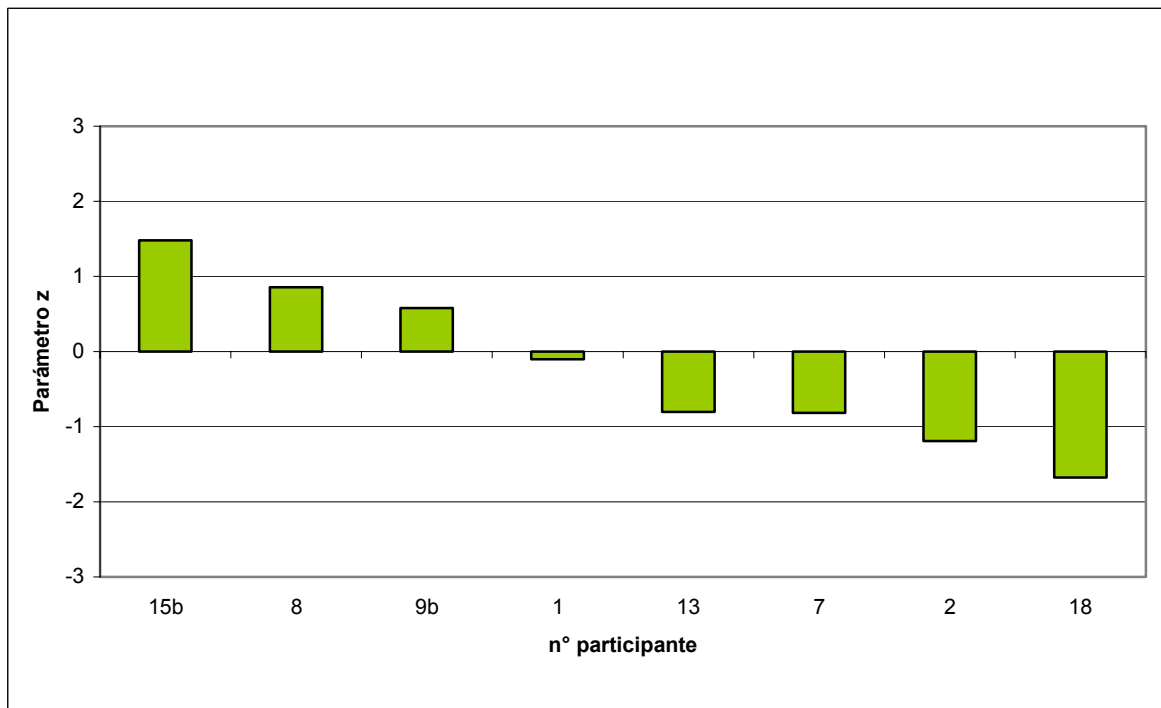


Gráfico 15
Parámetro z - Fructosa por HPLC

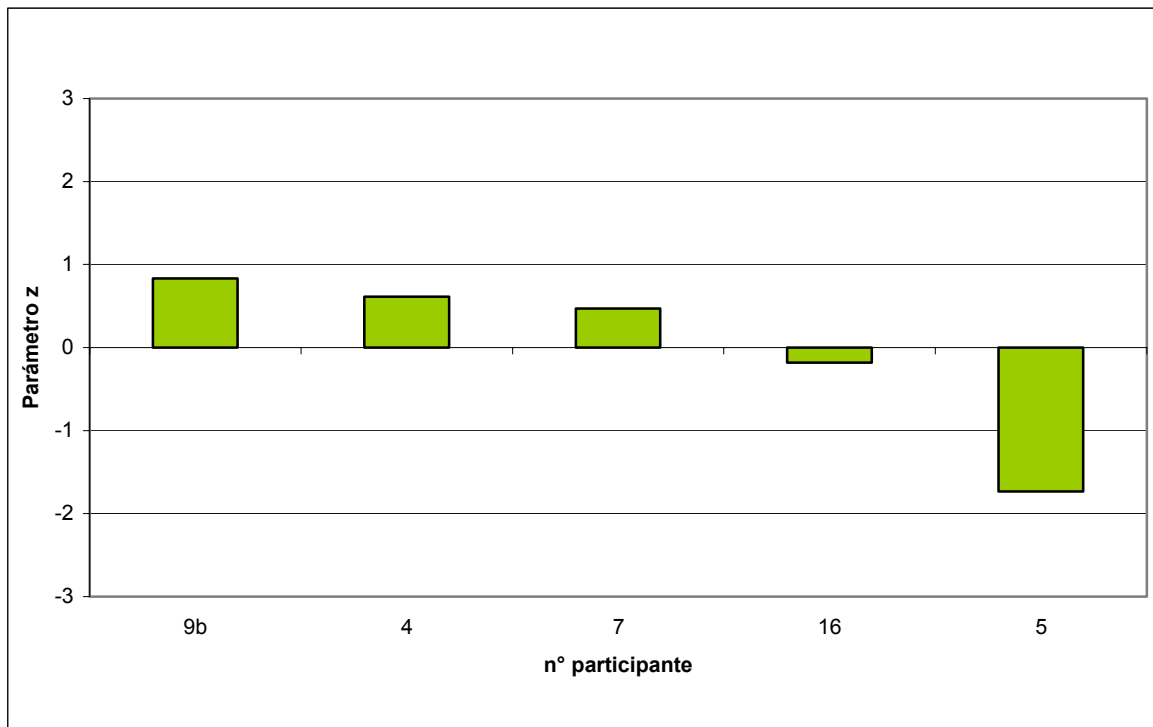


Gráfico 16
Parámetro z - Glucosa por HPLC

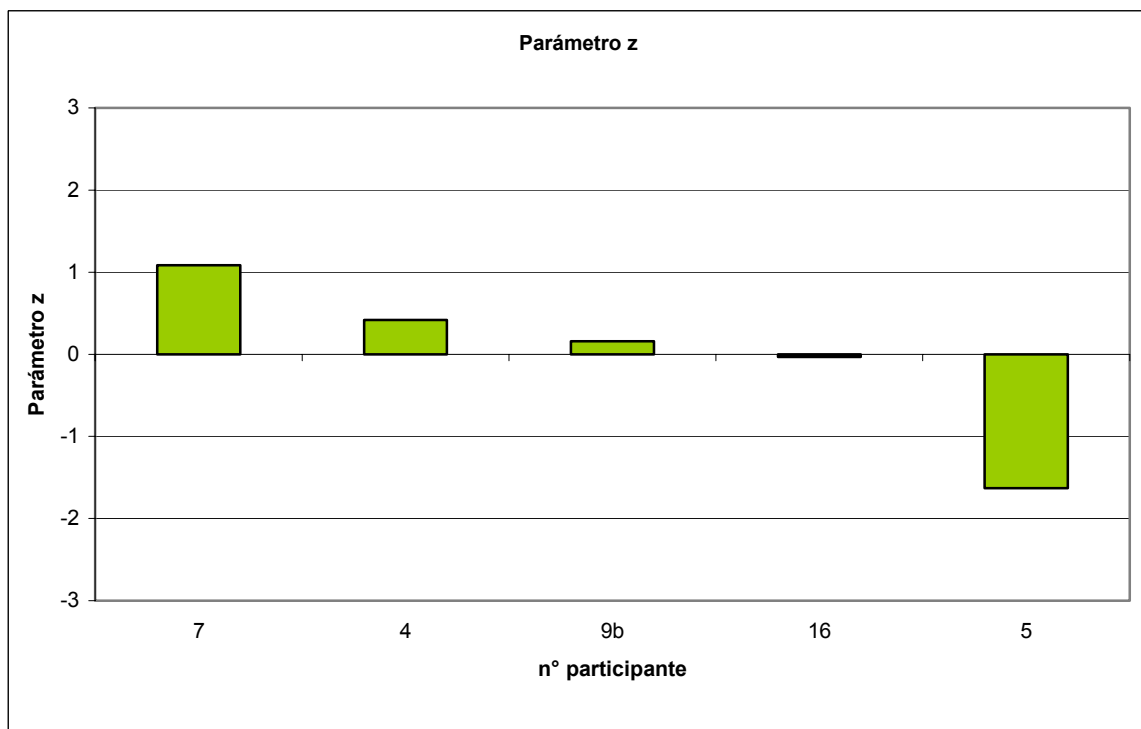


Gráfico 17
Parámetro z - Acidez libre

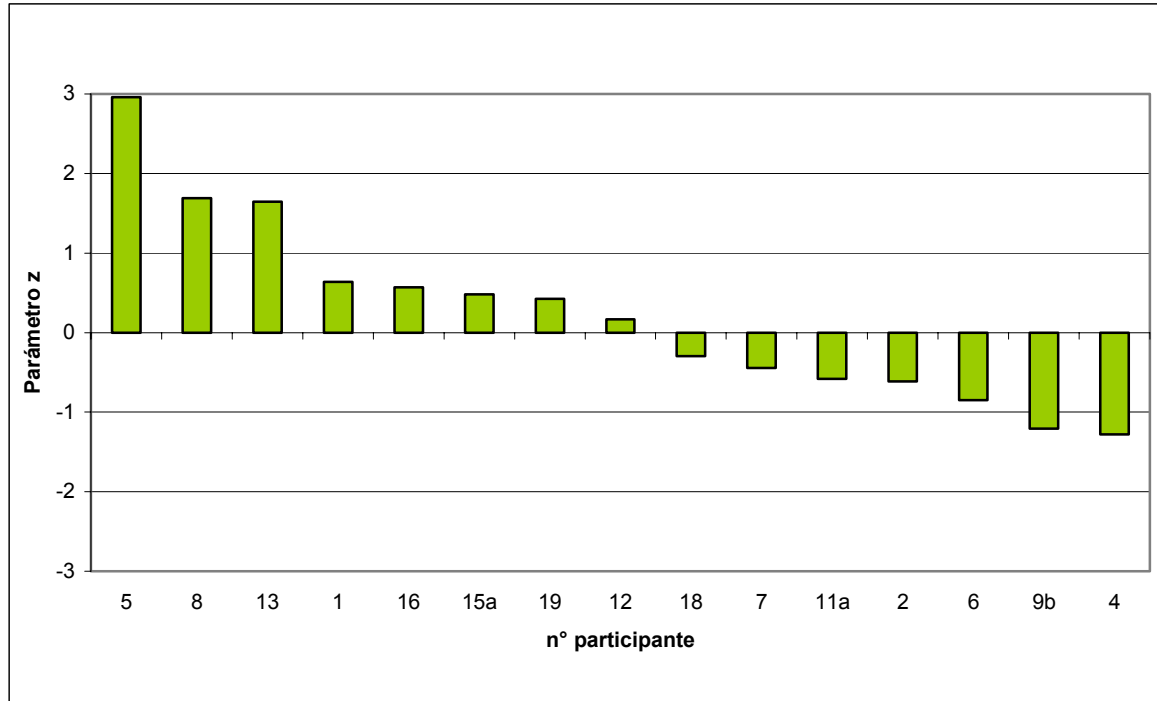


Gráfico 18
Parámetro z - Índice de diastasa

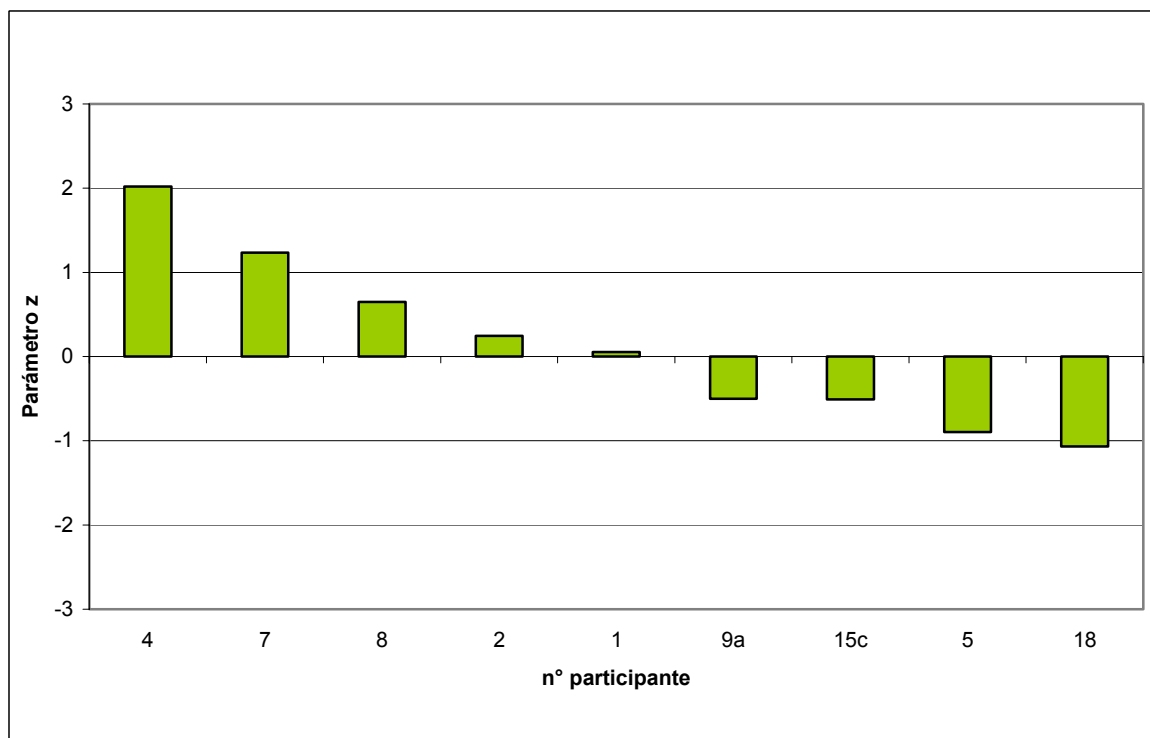


Gráfico 19
Parámetro z - Hidroximetilfurfural

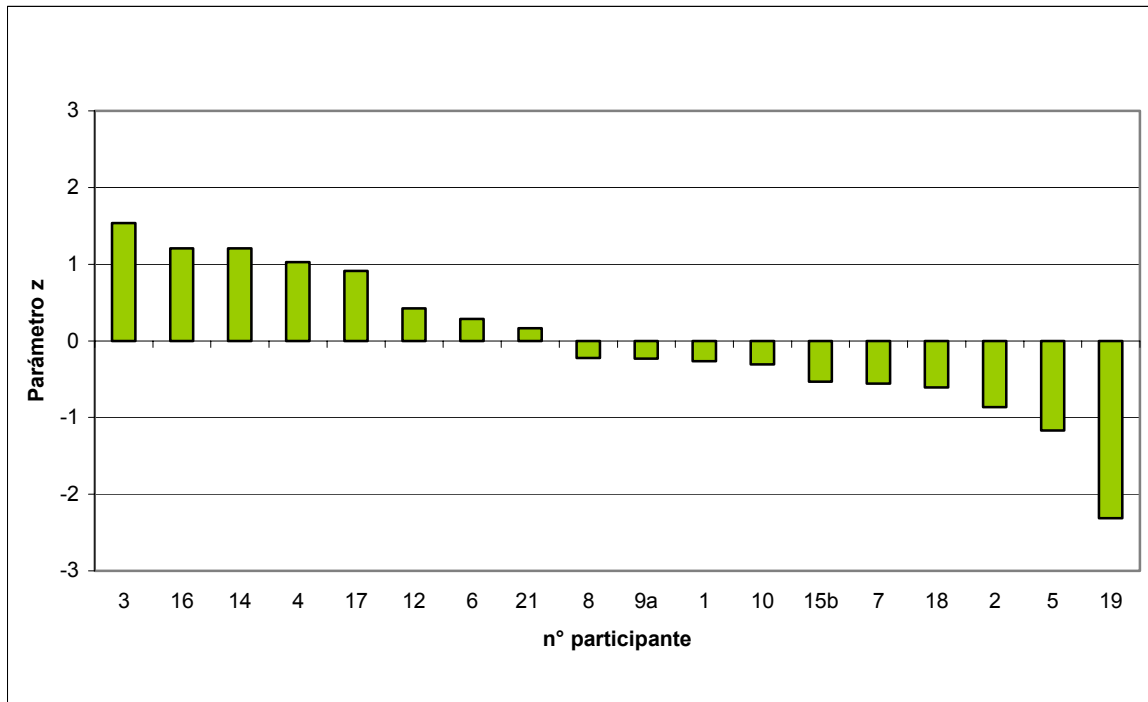
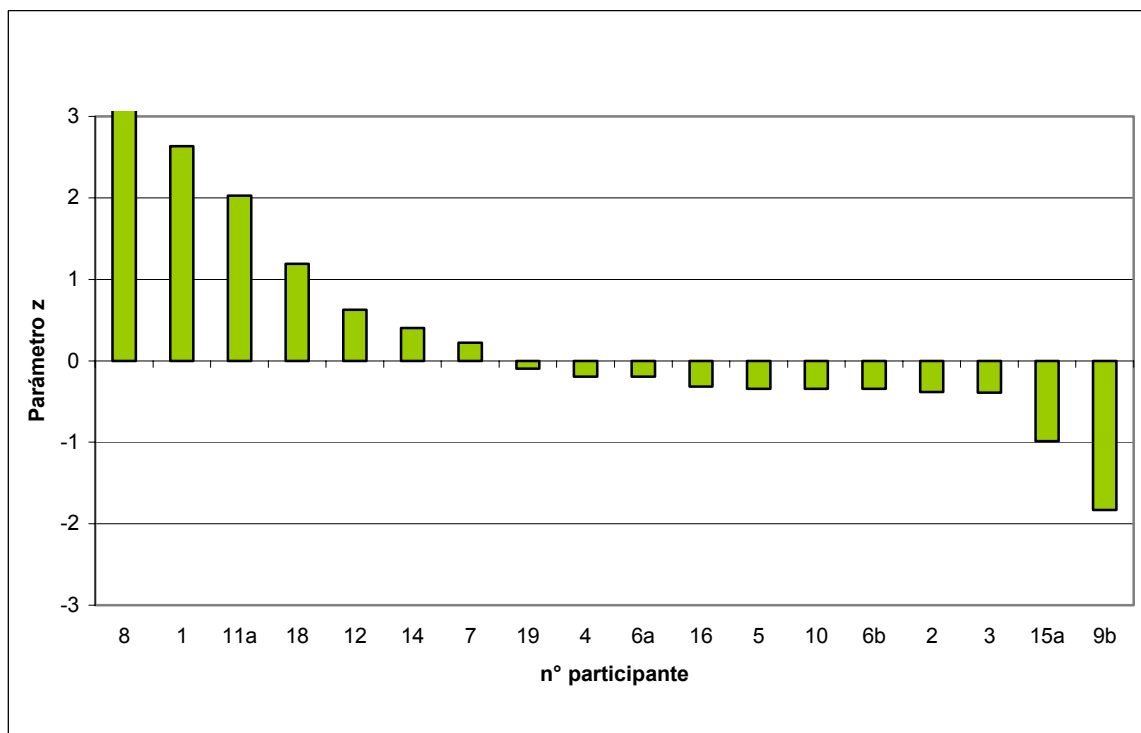


Gráfico 20
Parámetro z - Color Pfund



Dato que excede los límites del gráfico

Lab	z
8	9,48

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

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

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

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

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.

BIBLIOGRAFÍA

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. Informes de ejercicios anteriores en la sección de alimentos de:
<http://www.inti.gob.ar/interlaboratorios/descargas.htm>