

Memoria Académica de Ejecución

PROYECTO DE INNOVACIÓN Y MEJORA DOCENTE

ID2016/003

**FORMACIÓN EN PROGRAMAS DE INTERCOMPARACIÓN-
PROFICIENCY TESTS: UNA POTENTE HERRAMIENTA DE
CONTROL DE CALIDAD DE LOS LABORATORIOS.**

CONVOCATORIA DE AYUDAS

PROYECTOS DE INNOVACION Y MEJORA DOCENTE

Curso 2016-2017

María Jesús Almendral Parra

María Inmaculada González Martín

Salamanca, 10 de Julio de 2017

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Según la Guía ISO 30, los ejercicios de intercomparación o ensayos interlaboratorios se definen como la serie de medidas realizadas sobre uno o varios analitos desarrolladas independientemente por un cierto número de laboratorios sobre un material dado. Se trata de una herramienta muy utilizada hoy en día por los laboratorios no sólo para la caracterización de materiales de referencia, sino también como un modo de obtener información acerca del desempeño analítico que desarrolla el propio laboratorio, al permitir comparar sus resultados en un determinado ensayo con el de otros laboratorios de similar ámbito, siendo complementarios con otras técnicas conocidas de aseguramiento de la calidad.

Estos Ejercicios ayudan a mejorar la calidad de los servicios de los laboratorios al incidir en los aspectos básicos de su competencia técnica, como son sus recursos humanos, sus equipos y sus métodos de trabajo.

Actualmente, los ensayos de intercomparación se desarrollan en numerosas áreas dentro del ámbito de los análisis químicos y biológicos. La Comisión Europea ha establecido una base de datos en línea, denominada EPTIS (European Proficiency Testing Information System), que recoge información de los ensayos de intercomparación desarrollados en Europa.

La norma ISO 17025 indica: *“Un laboratorio debe tener procedimientos de control de la calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y las calibraciones llevados a cabo”* e incluye la participación en programas de intercomparación entre las herramientas básicas de aseguramiento de la calidad en el laboratorio, por lo que es imprescindible para todo laboratorio acreditado según dicha norma la participación en programas de intercomparación. La confianza en que un laboratorio de ensayos produzca sistemáticamente resultados fiables es primordial para los usuarios de sus servicios y, por tanto, los organismos de acreditación esperan de un laboratorio una participación regular y satisfactoria en programas de intercomparación.

Además, cualquier laboratorio que necesite demostrar de una forma independiente la calidad de sus resultados analíticos debería participar en programas de intercomparación, ya que la calidad de los resultados analíticos está directamente ligada a la calidad del

servicio/ producto, a la credibilidad en el mercado y a la imagen de marca.

La participación en ejercicios de intercomparación permite:

- Comparar los resultados propios con los obtenidos por otros laboratorios.
- Aportar resultados a los estudios de exactitud y cálculo de incertidumbre necesarios para realizar la correspondiente validación de los métodos.
- Confirmar la correcta validación inicial de un método.
- Determinar errores sistemáticos. Detectar sesgos que pueden no detectarse con los programas de control de calidad intralaboratorio.
- Mejorar el método de ensayo empleado. Identificar los métodos de análisis que presentan menores sesgos en matrices complejas y conocer los sesgos asociados a las distintas técnicas.
- Obtener información de los métodos empleados por otros laboratorios.
- Fomentar la colaboración entre laboratorios.
- Demostrar la competencia técnica frente a terceros.
- Supervisar la formación, cualificación y competencia técnica de su personal.

Este conjunto de razones hacen que sea fundamental la formación de los estudiantes en este campo, totalmente necesaria en este momento y que, además, constituye un campo con una gran demanda de empleo en la actualidad.

TRABAJO A DESARROLLAR Y ALUMNOS A LOS QUE VA DIRIGIDO

El trabajo a desarrollar se dirige a los alumnos de las Titulaciones de la Universidad de Salamanca Grado en Ciencias Químicas y Grado en Biotecnología.

Los profesores de este proyecto del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Salamanca aceptan participar en un grupo de trabajo en común con 20 Universidades Españolas, para realizar una misma práctica de Laboratorio con los estudiantes del Área de Química Analítica, como si fueran un Laboratorio de Ensayo (de acuerdo con las Normas UNE-EN ISO/IEC 17043 y UNE-EN ISO/IEC 17025). Los datos obtenidos por Universidades

participantes deben suministrar los resultados finales al Comité Organizador de la experiencia, que los evalúa.

Los alumnos de la asignatura *Experimentación en Química Analítica* del Grado en Ciencias Químicas han realizado, a lo largo del Segundo Cuatrimestre, en el laboratorio de prácticas, todo el trabajo experimental y de obtención de datos, dirigidos por la Profesora Coordinadora del Ejercicio. Divididos en grupos pequeños, analizaron diferentes muestras desconocidas suministradas de forma anónima por un Laboratorio externo.

Los alumnos de *Control de Calidad* de Biotecnología evalúan los resultados de sus compañeros desde otra perspectiva, aplicando tratamientos estadísticos y valorando los resultados de acuerdo a los requerimientos de las Normas que conciernen a la Evaluación de Competencias Técnicas de Ensayos Interlaboratorio, citadas anteriormente.

CARACTERÍSTICAS DEL EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN A REALIZAR POR LOS ALUMNOS

1.- Muestras

Se utilizarán muestras naturales (en nuestro caso muestras de cervezas).

El Laboratorio organizador, en nuestro caso la Universidad de Barcelona, garantiza las características de las muestras, respecto a su homogeneidad y estabilidad, a través del control y estandarización de los procesos productivos y de mezclado y, a través de la comprobación con pruebas complementarias cuando es necesario.

Así mismo, las muestras incluyen instrucciones especiales en cuanto a:

- Su conservación: con preservante químico (adición de algún conservante) o físico (conservación en temperatura, oscuridad, etc.) o tiempo máximo de conservación.
- Manipulación o tiempo máximo para ejecutar ciertas determinaciones.

Estas instrucciones son comunicadas junto con las muestras.

2.- Parámetros

En este Ejercicio se analizaron los siguientes:

- Contenido en etanol de las muestras de cerveza.
- pH de las muestras.

- Grado de acidez, expresado como % de ácido láctico.

3.- Cronograma general

En éste ejercicio de intercomparación concreto, el cronograma se ajusta de acuerdo con los siguientes puntos:

El periodo desde la recepción de las muestras hasta la evaluación final del ejercicio no se demoró más de cinco meses para ajustarse al periodo lectivo de un semestre.

Las muestras fueron enviadas en las fechas especificadas en el calendario/cronograma publicado por la Universidad Organizadora.

El plazo de ejecución de los ensayos por parte de los estudiantes no sobrepasó más de seis semanas.

Una vez cumplido el plazo de ejecución no es posible la introducción de resultados.

En un plazo no superior a seis semanas los laboratorios participantes recibieron por correo electrónico el informe completo de los resultados.

El Laboratorio Organizador se reserva el derecho de, ocasionalmente, retrasar las fechas inicialmente publicadas, con el fin de encontrar el material apropiado, o en caso de que los resultados obtenidos en las pruebas previas así lo indiquen. También ocasionalmente, pueden sufrir modificaciones los materiales o niveles publicados, por otros semejantes que puedan sustituir a los previstos, con el fin de cumplir el programa. De todas estas circunstancias se mantendrá informados a los participantes con una antelación aceptable.

La organización puede solicitar a los laboratorios participantes aclaraciones o información adicional, si fuera preciso, para una adecuada evaluación del conjunto y, comprobar el cumplimiento de requisitos.

PLAN DE TRABAJO

Descripción de actividades:

Metodología de trabajo, organización de tareas y calendario de ejecución:

a) Metodología de trabajo:

- ✓ Con los alumnos de *Experimentación en Química Analítica de 3º Curso de Grado en Ciencias Químicas* se centró en los aspectos siguientes:
 - Determinaciones de etanol, pH y grado de acidez por el método químico elegido
 - Medida de los conocimientos adquiridos para evaluar las habilidades y competencias.
 - Realización de informes de ensayo y documentación de los datos obtenidos en el laboratorio, para entregar a un posible cliente (Profesor en éste caso).
 - Compromiso de averiguar los resultados no conformes.

- ✓ Con los alumnos de *Control de Calidad de Biotecnología (4º Curso de Grado)*

A partir de los resultados obtenidos en el laboratorio de 3º de Ciencias Químicas, los alumnos de la asignatura de Control de Calidad de Biotecnología valoraron la competencia técnica de los laboratorios de ensayo a través de herramientas estadísticas :

 - Puntuación de los escores (z) (busca los datos anómalos en precisión y los datos que se apartan del valor más probable asignado por los laboratorios, mediante los valores de z).
 - Diagrama de cajas (representa la distribución y la dispersión de una variable, muestra su mediana y sus cuartiles)
 - Detección de los resultados anómalos
 - Expresión del contenido de los parámetros medidos en la muestra de cerveza de una forma correcta.
 - Adquisición de capacidades para interpretar los datos y comparar con el resto de los resultados de los laboratorios participantes.

b) Organización de Tareas

En el segundo cuatrimestre del Curso 2016-2017 se realizó la parte práctica en el Laboratorio del Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, correspondiente a la asignatura Experimentación en Química Analítica de 3º Curso. Se utilizaron muestras de cerveza desconocidas suministradas por la Universidad de Barcelona y material de referencia certificado (MRC) para asegurar los resultados. Se analizaron las muestras de acuerdo a la metodología que se propuso y se enviaron a la entidad organizadora tres réplicas por alumno

junto con un Informe de la Metodología empleada y de las posibles incidencias observadas durante el trabajo, que se llevó a cabo con los estudiantes a lo largo de tres meses. La entidad organizadora nos envió un informe con los resultados obtenidos por los alumnos de las distintas Universidades participantes en la experiencia. Se comentaron con los estudiantes de Experimentación en Química Analítica estos resultados, extrayendo las conclusiones más importantes del trabajo realizado.

Los alumnos de Control de Calidad de 4º Curso de Grado en Biotecnología evaluaron el conjunto de datos obtenidos por todos los participantes en el Ejercicio, dentro de la asignatura Control de Calidad, según el método que se ha descrito.

c) Calendario de Ejecución

Noviembre de 2016: Recepción de las muestras adquiridas a la Universidad Organizadora.

Febrero a Abril de 2017: Realización de los análisis por parte de los diferentes grupos de alumnos matriculados en la asignatura Experimentación en Química Analítica de 3º Curso de Grado en Ciencias Químicas.

Mayo de 2017: Elaboración de las tablas de resultados obtenidos por los diferentes grupos y envío de estos al Comité Organizador. Envío de los resultados comparados del Comité a las Universidades

Final de Mayo de 2017: Reuniones de trabajo con los alumnos participantes para conocer la bondad de los resultados Evaluación en Control de Calidad. Análisis de fortalezas y debilidades.

Discusión y evaluación de los resultados por los alumnos de Control de Calidad de la Titulación en Biotecnología, de acuerdo a los requerimientos de la norma que concierne a la Evaluación de Competencias. Técnicas de Ensayos Interlaboratorio (UNE-EN ISO/IEC 17043 y UNE-EN ISO/IEC 17025).

DESCRIPCIÓN DE LAS MEJORAS QUE SE CONSIDERAN ALCANZADAS EN RELACIÓN CON EL APRENDIZAJE DE LOS ESTUDIANTES

Impacto sobre la Docencia y Beneficios de la realización del Proyecto

Es conocido y aceptado que la participación en los ensayos de intercomparación entre laboratorios generalmente mejora la actuación y el desarrollo de los métodos analíticos por

parte de los laboratorios participantes, tal y como ha sido reflejado en la norma ISO 17025, según la cual la participación en los circuitos apropiados de ensayos interlaboratorios es requerida para laboratorios acreditados, siendo un modo de proporcionar un grado de equivalencia entre los laboratorios participantes en un determinado ejercicio, por lo que cada uno puede comprobar la comparabilidad de los resultados de sus medidas analíticas, tanto de modo relativo frente a los demás participantes como de un modo absoluto frente a otros materiales de referencia.

La participación en estos ensayos también tiene un valor educacional, puesto que animan a los laboratorios a mejorar su actuación, estableciendo medidas preventivas y correctoras consecuencia de los resultados de su participación. Además, permite a los laboratorios demostrar ante terceras partes, tanto clientes como organismos de acreditación, su capacidad analítica y la calidad de las medidas efectuadas. Por último, una participación satisfactoria en un programa de intercomparación es una demostración de la validez de la trazabilidad de sus medidas en términos de incertidumbre, aunque no exime al laboratorio de su obligación de hacer explícito este valor de la trazabilidad por los medios adecuados.

Entre otros objetivos de la experiencia, se buscó demostrar la competencia técnica de los alumnos al realizar un ensayo de laboratorio determinado y motivarlos en la realización del trabajo bien hecho que los capacite para el futuro trabajo profesional.

Es necesario trasladar a los alumnos la importancia de estrategias experimentales para conseguir precisión y exactitud en el trabajo de laboratorio y las fuentes de error en las condiciones experimentales.

La participación de los alumnos en este tipo de ensayos le ayuda a implicarse en el proceso de aprendizaje y adoptar las medidas oportunas para corregir o mejorar sus resultados, mediante una discusión seria de las causas que provocan la aparición de resultados anómalos, como si fueran trabajadores de un Laboratorio acreditado.

Lo que se ha pretendido en este proyecto es que las normas UNE-EN ISO/IEC 17043 y UNE-EN ISO/IEC 17025 sirvan de base para la implantación de sistemas de calidad en áreas universitarias y en concreto en la gestión de calidad de los laboratorios de Química Analítica con alumnos de 3º del Grado de Ciencias Químicas en la asignatura de Experimentación en Química Analítica y alumnos de Control de Calidad de Biotecnología.

Para conseguirlo, se ha trabajado en 3 aspectos fundamentales:

- ✓ Adiestramiento de los alumnos en el laboratorio de prácticas para que se comporten como en un laboratorio de ensayo. Lo que implica, que tengan la competencia técnica como personal de trabajo en un laboratorio de química con requisitos regulados por normas ISO.
- ✓ Que los alumnos puedan comprobar que los resultados de las prácticas de laboratorio de Química Analítica dan lugar a resultados confiables y exactos.
- ✓ Evaluación de los resultados de sus prácticas mediante un organismo externo e independiente, como si fueran valorados por clientes (usuarios) del laboratorio. Además deberán identificar los resultados no conformes.

Debemos hacer entender a nuestros alumnos que la calidad de los resultados analíticos en el laboratorio afecta a su capacitación, al aumento de su responsabilidad y compromiso ante la implementación, de ahí la importancia de tener medidas fiables y exactas en diferentes tipos de muestras de naturaleza física, química y biológica. Es importante por tanto preparar a nuestros estudiantes para la realización de análisis con garantía de calidad, ya que sirven de base para elaborar informes que impliquen la toma posterior de decisiones relacionadas con la sociedad, la economía, juicios, comercio, etc.

MEDIDAS INTERNAS Y EXTERNAS QUE SE APLICARON PARA LA EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS Y SU INCIDENCIA EN LA MEJORA DEL APRENDIZAJE DE LOS ESTUDIANTES, MEDIANTE INDICADORES OBJETIVABLES

El conjunto de medidas internas y externas para la evaluación de resultados y su incidencia en la formación de los alumnos los podemos resumir en los siguientes aspectos:

Tratamiento estadístico

El Laboratorio Organizador aplica un tratamiento estadístico robusto, con el fin de asignar un Valor (Valor asignado, y declarado como Valor de Referencia para la evaluación de los participantes), a cada una de las propiedades medidas.

Se aplican unos criterios, que se incluyen en el informe, de manera que el Laboratorio, y los estudiantes en este caso, conozcan:

- Cómo se ha calculado la z-score
- Cómo y por qué se ha seleccionado la σ aplicada en el denominador.
- Cuando, debido a la dispersión y/o al número de laboratorios, en definitiva, a la poca confianza en el valor asignado, la valoración realizada se realiza con carácter informativo.

Evaluación de los Laboratorios.

Una vez conocidos los parámetros de cada ensayo ($V_{\text{referencia}}$ y $\sigma_{\text{experimental}}$), se calcula para cada participante y midiendo la puntuación z-score, según la expresión:

$$z = \frac{x_i - V_A}{\sigma}$$

Donde:

x_i es el resultado medio de cada participante,

V_A es el valor asignado como de referencia para cada parámetro estudiado; pudiendo provenir de:

- valor medio de consenso
- valor conocido previamente (conocido, en el caso de dopaje, por ejemplo)

σ es el valor de la variabilidad frente a la que se evalúa a los laboratorios.

La procedencia del valor asignado como de la sigma empleada en su cálculo (experimental u objetivo) será detallada en el informe final.

La evaluación de los resultados del z-score se realizará de acuerdo a los siguientes criterios:

- $|Z| \leq 2$ Satisfactorio
- $2 < |Z| \leq 3$ Cuestionable
- $|Z| > 3$ No satisfactorio

Se calculará la incertidumbre del valor asignado, cuando sea posible, con el valor de la sigma experimental obtenida, corregida con el factor t-Student para $\alpha=0.05$, dividido entre la raíz cuadrada del número de participantes no excluidos (incertidumbre de la media asignada por consenso).

Confidencialidad de los participantes.

A cada laboratorio se le asignó un código de participación. Este código es el que aparece en los informes de resultados. El laboratorio conoce su código para ese ensayo una vez reciba de forma individual el informe, de manera que no pueda ser conocido por ningún otro participante, asegurándose así la confidencialidad de los resultados.

Informes finales.

El informe completo también fue enviado por correo electrónico e incluye:

- Resultados de todos los laboratorios
- Exclusiones realizadas y causas
- Valores asignados de referencia y sigmas
- Resultados de z-score

Todos los participantes deben evaluar su participación y la idoneidad de sus propios resultados.

RESULTADOS

EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN PARA ESTUDIANTES DE QUÍMICA ANALÍTICA
INFORME FINAL¹
UNIVERSITAT DE BARCELONA
(Curso académico 2016-2017)

ÍNDICE

MUESTRA DE CERVEZA

- 1.1. Origen de la muestra
- 1.2. Estudio de homogeneidad y estabilidad
- 1.3. Establecimiento de los valores de caracterización
- 1.4. Participantes en el ejercicio de intercomparación
- 1.5. Pretratamiento de muestra y métodos de análisis utilizados
- 1.6. Resultados obtenidos por los participantes

MUESTRA DE CERVEZA

¹ Informe elaborado por la Universidad de Barcelona, organizadora del ejercicio, que incluye los resultados de nuestra participación encuadrados en rojo.

1.1. Origen de la muestra

Las muestras de cerveza utilizadas en el ejercicio de intercomparación para estudiantes de Química Analítica, pertenecen a lotes de fabricación con la misma fecha de caducidad, y fueron suministrados gentilmente por la empresa San Miguel (Lleida) e de 2014.

Las muestras se etiquetaron con numeración creciente en el Laboratorio de Preparación de Materiales para el Control de Calidad (Mat Control) de la Universitat de Barcelona. El cinco por ciento de las muestras se separaron para llevar a cabo los estudios de homogeneidad y estabilidad, y todas se mantienen a temperatura ambiente.

Las muestras se almacenaron evitando el contacto directo de la luz solar.

1.2. Estudio de homogeneidad y estabilidad

Los estudios de homogeneidad de la muestra de cerveza se han llevado a cabo Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona.

Los **estudios de homogeneidad** final del material se han llevado a cabo para la determinación del contenido de etanol (% en peso) mediante cromatografía de gases con detección conductividad térmica. Siguiendo este método, se pesan cantidades de muestra de unos 18 g. los que se añade n-propanol como patrón interno, y se inyecta en el sistema cromatográfico 1 ml de la disolución.

Para el establecimiento de **la variabilidad entre botellas** (*between-bottle*) y **dentro botellas** (*within-bottle*) se han analizado 2 replicados de 7 botellas distintas por selección al azar entre el total de muestras. El análisis de la varianza (ANOVA) sobre los datos obtenidos indicó que no hay diferencias significativas entre las variaciones obtenidas entre y dentro de las botellas ($F_{cal} = 0,69$; $F_{crítico} = 3,87$; nivel de significación = 0,05) lo cual indica homogeneidad del material para la cantidad de muestra ensayada.

Para el **estudio de estabilidad** se han conservado muestras a 4 °C y la temperatura control fue de 20 °C desde el momento de su preparación. La determinación del contenido de etanol se analizó en 2 muestras a cada una de las temperaturas y se ha determinado siguiendo el procedimiento descrito para la homogeneidad, después de 12 y 24 meses del envasado de la muestra.

La posible inestabilidad de la muestra se detecta comparando los valores de concentración obtenidos a la temperatura estudiada ($T= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) con los valores obtenidos a una temperatura de almacenamiento segura donde la estabilidad está garantizada (4°C). Si el material es estable, las relaciones obtenidas (R_T) deben solapar el valor de 1 ($0,94 - 1,04$, acepta 10% de variabilidad) teniendo en cuenta la incertidumbre asociada calculada a partir de la expresión:

$$UT = (CV_T^2 + CV_{4^{\circ}\text{C}}^2)^{1/2} \cdot R_T / 100$$

Los valores de R_T obtenidos en el estudio de estabilidad se muestran en la Tabla 1, que indica la estabilidad del material.

Tabla 1. Resultados del estudio de estabilidad de la cerveza

Parámetro	Etanol 12 meses	Etanol 24 meses
$R_T \pm U_T (T_{20^{\circ}\text{C}})$	$0,99 \pm 0,05$	$0,91 \pm 0,06$

1.3. Establecimiento de los valores de caracterización

Los valores de caracterización para los parámetros determinados en el ejercicio intercomparación, se establecieron a partir de los análisis llevados a cabo por la Universidad del País Vasco y la Universitat de Barcelona. Cada laboratorio llevó a cabo el análisis al menos por triplicado en tres botellas de muestra diferente utilizando los métodos de establecidos en cada Centro para la determinación del etanol y los Métodos Oficiales Análisis para la acidez total y el pH. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de caracterización para la muestra de cerveza

Parámetro	Valores
Etanol (%)	$5,09 \pm 0,27$
Acidez total (% ác. láctico)	$0,155 \pm 0,011$
pH	$4,28 \pm 0,10$

1.4. Participantes en el ejercicio de intercomparación

Los centros participantes en el análisis de cerveza se muestran, por orden alfabético, en la Tabla 3 donde se indican también las asignaturas en las que se ha llevado a cabo el ejercicio y una estimación del número de estudiantes que han participado.

1.5. Descripción del pretratamiento de muestra y de los métodos de análisis utilizados

Por lo que respecta al pretratamiento de la muestra, los participantes describen un proceso de desgasificación para la determinación de etanol mediante agitación manual y/o magnética. En algunos casos se describe una posterior etapa de filtración a través de papel de filtro.

Las condiciones experimentales y los métodos de calibración utilizados por los distintos Centros para la determinación de etanol se resumen en la Tabla 4 donde se indican también los códigos de las técnicas utilizadas.

1.6. Resultados obtenidos por los participantes

El tratamiento estadístico de los resultados se ha llevado a cabo para cada una de las botellas de muestra identificadas con el código de la etiqueta pequeña de cada uno de los lotes. Las determinaciones llevadas a cabo por distintos grupos de estudiantes sobre una misma botella, se han distinguido añadiendo una letra al código de participación.

En las Tablas 5 – 7 se muestran los resultados facilitados por los participantes para cada uno de los parámetros analizados en la cerveza, ordenados por orden creciente de código (etiqueta pequeña de las botellas). Se indican el promedio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa de los datos. Por último se incluyen la media de cada parámetro considerando las medidas individuales, la media de las medias obtenidas por todos los participantes y los valores de referencia establecidos.

Para el caso de la determinación de etanol, el código de las técnicas de análisis utilizadas se incluye también en las tablas de resultados.

Las Figuras 1 – 3 muestran la representación gráfica de los resultados.

Tabla 3. Centros participantes en la determinación de parámetros en la cerveza

CENTRO	CIUDAD	DEPARTAMENTO	TIPO DE ESTUDIOS	ASIGNATURA	Nº ESTUD.
Ins. Narcís Monturiol	Barcelona	Química	CFGS Laboratori d'Anàlisi i Control de Qualitat	Proyecto	3
Universidad de Alicante	Alicante	Química Analítica, Nutrición y Bromatología	Grado en Química	Calidad en el laboratorio analítico	10
Universidad de Salamanca	Salamanca	Química Analítica, Nutrición y Bromatología	Grado en Química	Exp. en Química Analítica	65
Universitat de Barcelona	Barcelona	Ingeniería Química i Química Analítica	Grado en Química	Laboratorio de Química Analítica	50

1.7. Participantes en el ejercicio de intercomparación

Los centros participantes en el análisis de cerveza se muestran, por orden alfabético Tabla 3 donde se indican también las asignaturas en las que se ha llevado a cabo el ejercicio y una estimación del número de estudiantes que han participado.

1.8. Descripción del pretratamiento de muestra y de los métodos de análisis utilizados

Por lo que respecta al pretratamiento de la muestra, los participantes describen un procedimiento de desgasificación para la determinación de etanol mediante agitación manual y/o magnética durante 10 min.-6 horas. En algunos casos se describe una posterior etapa de filtración a través de papel de filtro. Las condiciones experimentales y los métodos de calibración utilizados por los diferentes Centros para la determinación de etanol se resumen en la Tabla 4 donde se indican también los códigos de las técnicas utilizadas.

1.9. Resultados obtenidos por los participantes

El tratamiento estadístico de los resultados se ha llevado a cabo para cada una de las botellas de muestra identificadas con el código de la etiqueta pequeña de cada uno de los lotes. Las determinaciones llevadas a cabo por distintos grupos de estudiantes sobre una misma se han distinguido añadiendo una letra al código de participación.

En las Tablas 5 – 7 se muestran los resultados facilitados por los participantes para cada

uno de los parámetros analizados en la cerveza, ordenados por orden creciente de código (etiqueta pequeña de las botellas). Se indican el promedio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa de los datos. Por último se incluyen la media de cada parámetro considerando las medidas individuales, la media de las medias obtenidas por todos los participantes y los valores de referencia establecidos.

Para el caso de la determinación de etanol, el código de las técnicas de análisis utilizadas se incluye también en las tablas de resultados.

Las Figuras 1 – 3 muestran la representación gráfica de los resultados.

El procedimiento utilizado por la **Universidad de Salamanca** en la Tabla 4 es el **Método Enzimático con Detección Espectrofotométrica**.

Tabla 4. Resumen de las condiciones y métodos de determinación utilizados en el análisis del contenido de etanol en cerveza

MÉTODO OFICIAL (Código técnica: Met. Oficial)				
FUNDAMENTO	DETERMINACIÓN	Muestra	OBSERV.	
Destilación de la cerveza y medida de la densidad	Picnométrica	100 g – 75 o 100 mL 50 mL		
MÉTODOS ENZIMÁTICOS (Código técnica: ENZ. FOT.)				
FUNDAMENTO	DETERMINACIÓN	CALIBRADO	V muestra	OBSERV.
Reacción entre la coenzima NAD y el EtOH catalizada por ADH (pH = 8,7)	Espectrofotométrica FIA, $\lambda = 340 \text{ nm}$	Recta de calibrado Patrón: Etanol MRC LGC5404 o cerveza MRC LGC5005	5 mL por réplica. 143 μl inyección	
MÉT.CROMATOGRÁFICOS: crom. gases detector FID, TCD (Código técnica: CG-FID; CG-TCD)				
TIPO DE COLUMNA	CONDICIONES TRABAJO	CALIBRADO	V muestra	
Relleno. Chromosorb 101	F.m.: He, $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ $T_{\text{horno}}: 130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{inyector}}: 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{detector}}: 270 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Detector TCD	Método del patrón interno Patrón interno: n-propanol	1 μl	

Tabla 5.1. Tratamiento estadístico para el contenido en etanol (% en peso) en cerveza

Código	Código gráfico	Técnica	Repl.1	Repl.2	Repl.3	Repl.4	Repl.5	Repl.6	Media	Desv.std.	% RSD	
A18033a	1_gf2	CG-TCD	4,31	4,27	4,21				4,26	0,05	1,2	
A18033b	2_gf2	CG-TCD	4,85	4,86	5,06				4,92	0,12	2,4	
A18041	3_gf1	BNZ. FOT.	4,81	4,83	4,82	4,82			4,82	0,01	0,2	
A18042	4_gf1	BNZ. FOT.	4,73	4,69	4,69	4,70			4,70	0,02	0,4	
A18043	5_gf1	BNZ. FOT.	4,83	5,22	4,71	4,68			4,86	0,25	5,1	
A18044	6_gf1	BNZ. FOT.	4,83	4,85	4,75	4,83			4,82	0,04	0,9	
A18051	7_gf1	BNZ. FOT.	4,50	4,53	4,75	4,83			4,65	0,16	3,5	
A18052	8_gf1	BNZ. FOT.	5,17	5,16	5,19	5,18			5,18	0,01	0,2	
A18053	9_gf1	BNZ. FOT.	5,18	5,16	5,08	5,05			5,12	0,06	1,2	
A18054	10_gf1	BNZ. FOT.	4,43	4,81	4,75	5,05			4,76	0,26	5,4	
A18061	11_gf1	BNZ. FOT.	4,78	4,76	4,80				4,78	0,02	0,4	
A18062	12_gf1	BNZ. FOT.	4,62	4,82	4,82				4,75	0,12	2,4	
A18063	13_gf1	BNZ. FOT.	4,78	4,86	4,78				4,81	0,05	1,0	
A18064	14_gf1	BNZ. FOT.	4,68	4,87	4,75				4,77	0,10	2,0	
A18071	15_gf1	Met. Oficial	5,30	5,40	5,20				5,30	0,10	1,9	
A18072	16_gf1	Met. Oficial	5,50	5,40	5,30				5,40	0,10	1,9	
A18073	17_gf1	Met. Oficial	4,70	5,30	5,20				5,07	0,32	6,3	
A18074	18_gf1	Met. Oficial	5,20	5,20	5,50				5,30	0,17	3,3	
A18081	19_gf1	Met. Oficial	5,20	5,10	5,30				5,20	0,10	1,9	
A18082	20_gf1	Met. Oficial	5,40	5,20	5,30				5,30	0,10	1,9	
A18083	21_gf1	Met. Oficial	5,00	5,30	5,20				5,17	0,15	3,0	
A18084	22_gf1	Met. Oficial	5,10	5,20	5,40				5,23	0,15	2,9	
A18091	23_gf1	Met. Oficial	5,26	5,25	4,12	5,57			5,05	0,64	12,6	
A18092	24_gf1	Met. Oficial	4,37	4,43					4,40	0,04	1,0	
A18093	25_gf1	Met. Oficial	4,80	4,55	4,20	4,25			4,45	0,28	6,3	
	27_gf1/24_gf2								Media de las medidas	4,66	0,49	10,6
	28_gf1/25_gf2								Media de las medias	4,67	0,45	9,7
	29_gf1/26_gf2								Valor de caracterización	5,09	0,27	5,3

Tabla 5.1. Tratamiento estadístico para el contenido en etanol (% en peso) en cerveza

Código	Código gráfico	Técnica	Repl.1	Repl.2	Repl.3	Repl.4	Repl.5	Repl.6	Media	Desv.std.	% RSD	
A18033a	1_gf2	CG-TCD	4,31	4,27	4,21				4,26	0,05	1,2	
A18033b	2_gf2	CG-TCD	4,85	4,86	5,06				4,92	0,12	2,4	
A18041	3_gf1	BNZ. FOT.	4,81	4,83	4,82	4,82			4,82	0,01	0,2	
A18042	4_gf1	BNZ. FOT.	4,73	4,69	4,69	4,70			4,70	0,02	0,4	
A18043	5_gf1	BNZ. FOT.	4,83	5,22	4,71	4,68			4,86	0,25	5,1	
A18044	6_gf1	BNZ. FOT.	4,83	4,85	4,75	4,83			4,82	0,04	0,9	
A18051	7_gf1	BNZ. FOT.	4,50	4,53	4,75	4,83			4,65	0,16	3,5	
A18052	8_gf1	BNZ. FOT.	5,17	5,16	5,19	5,18			5,18	0,01	0,2	
A18053	9_gf1	BNZ. FOT.	5,18	5,16	5,08	5,05			5,12	0,06	1,2	
A18054	10_gf1	BNZ. FOT.	4,43	4,81	4,75	5,05			4,76	0,26	5,4	
A18061	11_gf1	BNZ. FOT.	4,78	4,76	4,80				4,78	0,02	0,4	
A18062	12_gf1	BNZ. FOT.	4,62	4,82	4,82				4,75	0,12	2,4	
A18063	13_gf1	BNZ. FOT.	4,78	4,86	4,78				4,81	0,05	1,0	
A18064	14_gf1	BNZ. FOT.	4,68	4,87	4,75				4,77	0,10	2,0	
A18071	15_gf1	Met. Oficial	5,30	5,40	5,20				5,30	0,10	1,9	
A18072	16_gf1	Met. Oficial	5,50	5,40	5,30				5,40	0,10	1,9	
A18073	17_gf1	Met. Oficial	4,70	5,30	5,20				5,07	0,32	6,3	
A18074	18_gf1	Met. Oficial	5,20	5,20	5,50				5,30	0,17	3,3	
A18081	19_gf1	Met. Oficial	5,20	5,10	5,30				5,20	0,10	1,9	
A18082	20_gf1	Met. Oficial	5,40	5,20	5,30				5,30	0,10	1,9	
A18083	21_gf1	Met. Oficial	5,00	5,30	5,20				5,17	0,15	3,0	
A18084	22_gf1	Met. Oficial	5,10	5,20	5,40				5,23	0,15	2,9	
A18091	23_gf1	Met. Oficial	5,26	5,25	4,12	5,57			5,05	0,64	12,6	
A18092	24_gf1	Met. Oficial	4,37	4,43					4,40	0,04	1,0	
A18093	25_gf1	Met. Oficial	4,80	4,55	4,20	4,25			4,45	0,28	6,3	
	27_gf1/24_gf2								Media de las medidas	4,66	0,49	10,6
	28_gf1/25_gf2								Media de las medias	4,67	0,45	9,7
	29_gf1/26_gf2								Valor de caracterización	5,09	0,27	5,3

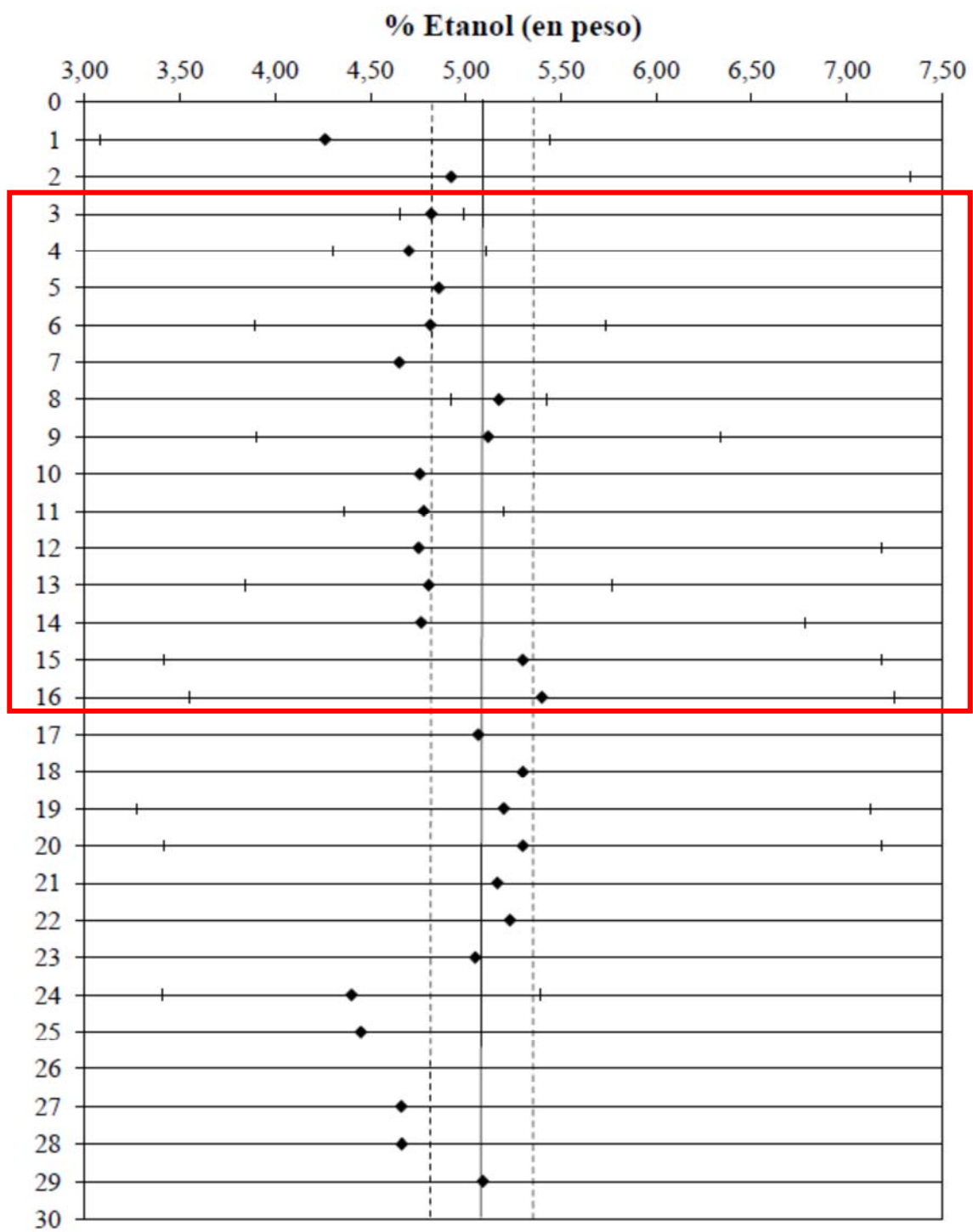


Figura 1.1. Datos de la determinación de etanol en cerveza (gfl)

Tabla 6. Tratamiento estadístico para la acidez total (% ácido láctico) en cerveza

Código	Código gráfico	Repl.1	Repl.2	Repl.3	Repl.4	Repl.5	Media	Desv.std.	% RSD
A16041	1	0,166	0,160	0,165			0,164	0,003	2,0
A16042	2	0,162	0,166	0,166			0,165	0,002	1,4
A16043	3	0,165	0,162	0,159			0,162	0,003	1,9
A16044	4	0,175	0,170	0,172			0,172	0,003	1,5
A16051	5	0,160	0,156	0,158			0,158	0,002	1,3
A16052	6	0,162	0,162	0,158			0,161	0,002	1,4
A16053	7	0,164	0,165	0,164			0,164	0,001	0,4
A16054	8	0,168	0,151	0,162			0,160	0,009	5,4
A16061	9	0,168	0,166				0,167	0,001	0,8
A16062	10	0,159	0,162				0,161	0,002	1,3
A16063	11	0,162	0,156	0,160			0,159	0,003	1,9
A16064	12	0,155	0,162	0,150			0,156	0,006	3,9
A16071	13	0,161	0,154	0,157			0,157	0,004	2,2
A16072	14	0,157	0,155	0,155			0,156	0,001	0,7
A16073	15	0,173	0,173	0,170			0,172	0,002	1,0
A16074	16	0,173	0,173	0,173			0,173	0,000	0,0
A16081	17	0,155	0,152	0,152			0,153	0,002	1,1
A16082	18	0,155	0,152	0,147			0,151	0,004	2,7
A16083	19	0,148	0,148	0,152			0,149	0,002	1,5
A16084	20	0,152	0,154	0,154			0,153	0,001	0,8
A16091	21	0,161	0,161	0,154	0,168		0,161	0,006	3,7
A16092a	22	0,172	0,171	0,172			0,172	0,001	0,3
A16092b	23	0,147	0,148	0,148			0,148	0,001	0,4
A16093	24	0,151	0,151	0,155	0,151	0,151	0,152	0,002	1,1
	26				Media de las medidas		0,160	0,008	4,9
	27				Media de las medias		0,160	0,007	4,6
	28				Valor de referencia		0,155	0,011	7,1

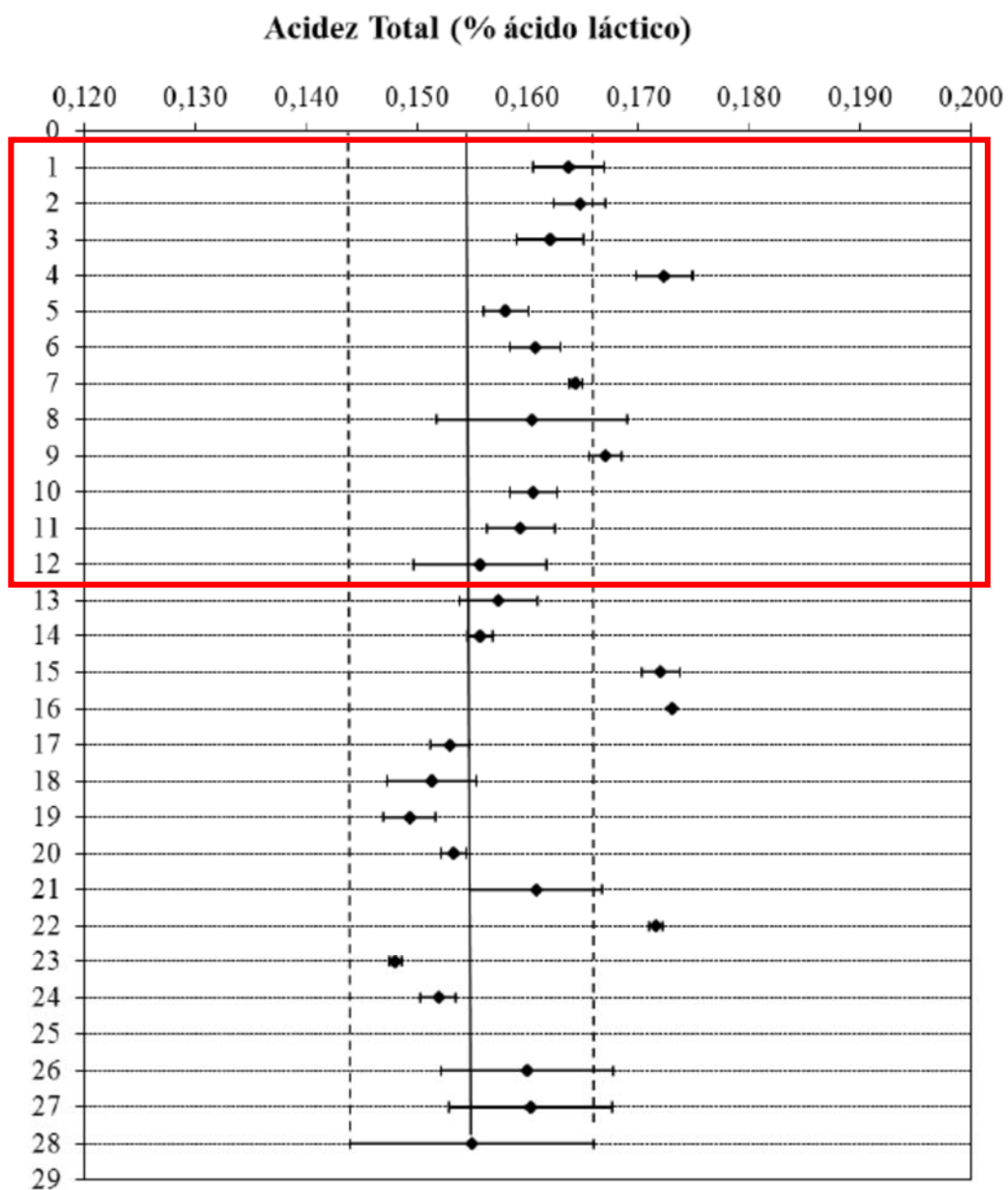


Figura 2. Datos de la determinación de acidez total en cerveza

Tabla 7. Tratamiento estadístico para el pH en cerveza

Código	Código gráfico	Repl.1	Repl.2	Repl.3	Repl.4	Repl.5	Media	Desv.std.	% RSD
A16041	1	4,20	4,12	4,13			4,15	0,04	1,1
A16042	2	4,33	4,24	4,33			4,30	0,05	1,2
A16043	3	4,13	4,15	4,20			4,16	0,04	0,9
A16044	4	4,16	4,12	4,16			4,15	0,02	0,6
A16051	5	4,23	4,16	2,25			3,55	1,12	31,7
A16052	6	4,20	4,23	4,10			4,18	0,07	1,6
A16053	7	4,22	4,13	4,18			4,18	0,05	1,1
A16054	8	4,15	4,15	4,21			4,17	0,03	0,8
A16061	9	4,11	4,16	4,16			4,14	0,03	0,7
A16062	10	4,21	4,23	4,20			4,21	0,02	0,4
A16063	11	4,18	4,23	4,21			4,21	0,03	0,6
A16064	12	4,21	4,21	4,18			4,20	0,02	0,4
A16071	13	4,10	4,10	4,10			4,10	0,00	0,0
A16072	14	4,20	4,10	4,20			4,17	0,06	1,4
A16073	15	4,00	4,00	4,00			4,00	0,00	0,0
A16074	16	3,90	3,90	3,90			3,90	0,00	0,0
A16081	17	4,10	4,20	4,20			4,17	0,06	1,4
A16082	18	4,10	4,10	4,10			4,10	0,00	0,0
A16083	19	4,20	4,20	4,10			4,17	0,06	1,4
A16084	20	4,10	4,10	4,10			4,10	0,00	0,0
A16091	21	4,12	4,11	4,11			4,11	0,01	0,1
A16092	22	3,91	3,92	3,96			3,93	0,03	0,7
A16093	23	4,08	4,13	4,10	4,07	4,11	4,10	0,02	0,6
	25				Media de las medidas		4,11	0,24	5,9
	26				Media de las medias		4,11	0,15	3,7
	27				Valor de referencia		4,28	0,10	2,3

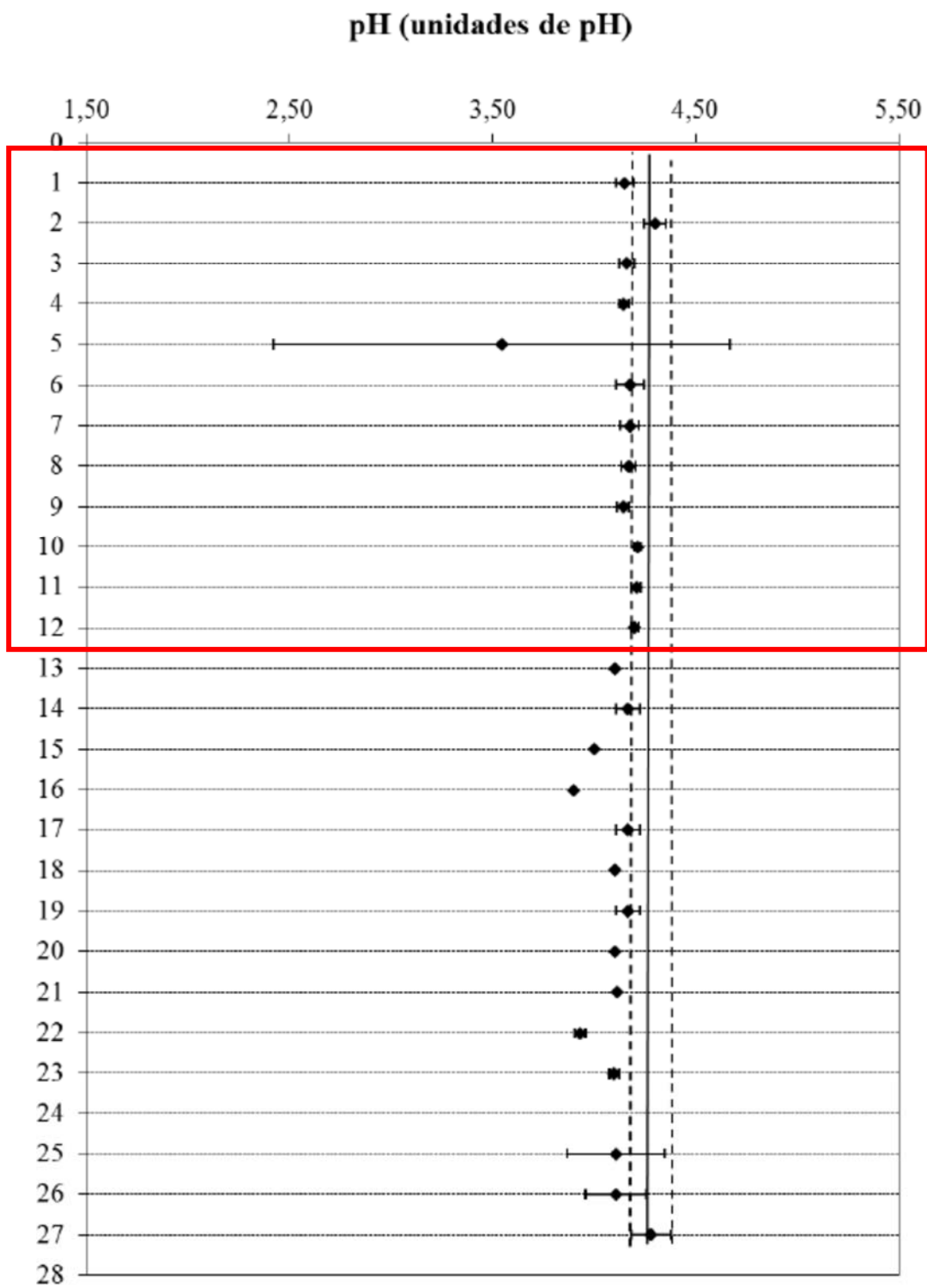


Figura 3. Datos de la determinación de pH en cerveza

Conclusiones

Los resultados han permitido trasladar con éxito a los alumnos la importancia de prepararse para trabajar con parámetros de Calidad que puedan ser evaluados por evaluadores externos.

Mediante su realización, han adquirido la competencia técnica necesaria para comprender y ejecutar de forma muy satisfactoria un ejercicio de intercomparación, desarrollando estrategias experimentales para conseguir precisión y exactitud en el trabajo de laboratorio y determinar las principales causas de error en las condiciones de trabajo.

La participación en este tipo de ensayos les motiva en la realización del trabajo bien hecho y les ayuda a implicarse en el proceso de aprendizaje, discutiendo las causas que pueden provocar la aparición de resultados anómalos. Sin duda les capacita profesionalmente en un campo de gran demanda de profesionales en la actualidad.