

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR

EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA

TITULADO:

**ESTUDIO DE COLABORACIÓN PARA EL ANÁLISIS DE ERRORES DE LOS
LABORATORIOS EN LA INDUSTRIA CERVECERA**

PRESENTADO POR:

YLIANA DEL ROSARIO MEZA LONGA

ASESOR

MSc. Christian Jacinto

LIMA - PERU

2009

DEDICATORIA:

A MIS PADRES QUE SON FUENTE DE INSPIRACIÓN Y
EMPEÑO EN TODOS LOS ASPECTOS DE MI VIDA Y A
MI ESPOSO POR TODO EL AMOR Y APOYO QUE ME
BRINDA.

RESUMEN

En el presente informe se pretende mostrar la evaluación de los resultados en los controles interlaboratorios realizados de manera mensual por el Grupo Backus evaluándose los resultados de 7 Plantas Nacionales y 2 Plantas de Ecuador.

Todos los meses son evaluadas 2 muestras identificadas como X y Y enviadas por el Laboratorio Central de Ate a todos los laboratorios participantes, a fin de evaluar los diferentes parámetros que miden especificación de producto de nuestro portafolio de cervezas.

Dentro de las pruebas estadísticas utilizadas se mencionan la técnica estadística de 2 muestras de Youden para medir aleatoriedad y sistematicidad, la prueba de DIXON para eliminar datos atípicos, el coeficiente de Variación de Reproducibilidad para evaluar el método, y el Z-score para evaluar el desempeño de cada planta para cada parámetro analizado.

ABSTRACT

This report is intended to show the evaluation of the results in interlaboratory checks conducted monthly by the Backus Group. It was evaluated the results of 7 National Plants and 2 Ecuadorian ones.

All months are evaluated two samples identified as X and Y sent by the Central Laboratory of Ate to all participating laboratories in order to evaluate different parameters that measure specification of product in our portfolio of beers.

Within tests statistics used it mentioned 2-sample Youden Technique to measure randomness and systematic, Dixon test to remove anomalous or atypical data, the coefficient of reproducibility variation for evaluating the method, everything, and the Z-score to evaluate each plant performance for every analyzed parameter.

ÍNDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	5
CAPÍTULO 1: CONTROL DE CALIDAD DE LOS DATOS.....	6
1.1 Tipo de Errores	6
1.2 Análisis interlaboratorios para la eliminación del error.....	7
1.2.1 La técnica estadística de "dos muestras" de Youden.....	7
1.3. Representaciones graficas de 2 muestras	8
1.4 Criterio de Dixon.....	11
1.4.1 Rechazo de datos anómalos.....	11
1.5 Coeficiente de Variación.....	13
1.6 Puntuación Z.....	13
CAPÍTULO 2: SISTEMA DE ELABORACIÓN DE CERVEZA Y MÉTODOS DE ANÁLISIS DEL PROCESO.....	16
2.1 Elaboración de Cervezas.....	16
2.2 Métodos de análisis en el proceso cervecero.....	20
CAPÍTULO 3: CONTROL INTERLABORATORIOS DEL GRUPO BACKUS.....	33
3.1 Informe Control Interlaboratorio.....	33
3.2. Muestras enviadas.....	35
3.3 Resultados enviados por los participantes.....	36
3.4 Tratamiento estadístico.....	38
3.5 Comentarios y Recomendaciones de mejora.....	45
Conclusiones.....	47
Bibliografía.....	48
Anexos.....	49

INTRODUCCIÓN

El propósito de un ensayo de colaboración es evaluar la variación de los resultados de un método analítico concreto. Estos resultados pueden ser afectados por errores Sistemáticos (Equipo, Método, Reactivos) o Aleatorios (Mano de Obra-Analista). Para determinación del error en el análisis interlaboratorios, se evalúan los datos de los laboratorios participantes. Lo cual permite alinearlos respecto a la exactitud y la precisión en los análisis realizados.

Los cálculos estadísticos usados son:

- i) La técnica estadística “de dos muestras” de YOUDEN
- ii) Los criterios de Dixon para valores (anómalos) “estadísticamente diferentes”.

El ejercicio interlaboratorio mensual para el Grupo Backus tiene por objetivo evaluar cada método de análisis, monitoreando el Coeficiente de Variación contra guías internacionales previamente determinado por Sabmiller plc, y estableciendo el nivel de aceptación del método.

CAPÍTULO 1

CONTROL DE CALIDAD DE LOS DATOS

1.1. Tipos de errores

Existe una distinción entre tres tipos de errores:

Crasos, aleatorios y sistemáticos.

1.1.1 Errores crasos

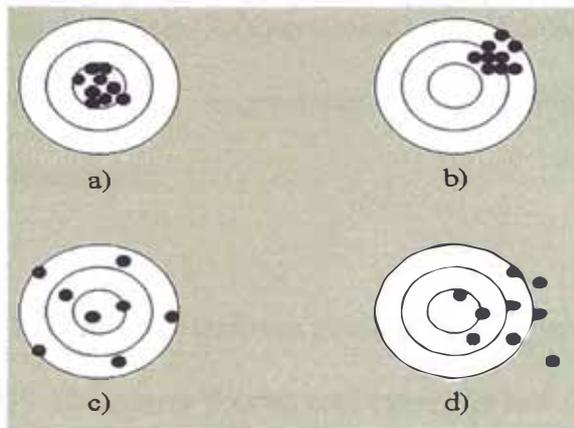
Se describen con facilidad, pueden definirse como errores tan graves que no queda otra alternativa más que abandonar el experimento y empezar de nuevo. Por tanto en muchos análisis solo tenemos que distinguir con detenimiento entre los errores sistemáticos y aleatorios.

1.1.2 Errores aleatorios

Es aquel error inevitable que se produce por eventos únicos imposibles de controlar durante el proceso de medición. Se contrapone al concepto de error sistemático.

1.1.3 Error sistemático

Es aquel que se produce de igual modo en todas las mediciones que se realizan de una magnitud. Puede estar originado en un defecto del instrumento o por una particularidad del proceso de medición.



a) Debido a que las marcas de los disparos están muy cerca unas de otras, podemos decir que los errores aleatorios son pequeños. Debido a que la distribución de disparos está centrada en el blanco, los errores sistemáticos también son pequeños. b) Los errores aleatorios son todavía pequeños, pero los sistemáticos son mucho más grandes –los disparos están sistemáticamente corridos hacia la derecha. c) En este caso, los errores aleatorios son grandes, pero los sistemáticos son pequeños –los disparos están muy dispersos, pero no están sistemáticamente corridos del centro del blanco. d) Aquí ambos errores son grandes.

1.2 Análisis interlaboratorios para la determinación del error

Los errores se determinan bajo dos criterios estadísticos:

La técnica estadística de “dos muestras” de Youden.

Los criterios de Dixon para valores estadísticamente diferentes.

1.2.1 Técnica estadística de “dos muestras” de Youden

Se analizan dos muestras identificadas como A y B al mismo tiempo por el laboratorio donde X es el resultado de la muestra A y Y es el resultado de la muestra B. Luego se utilizan los criterios $(X+Y)$ y $(X-Y)$ siendo:

La suma total $(X+Y)$ está asociada con la sistematicidad.

Sistematicidad = exactitud = reproducibilidad = correlación interlaboratorios.

La diferencia (X-Y) está asociada a la aleatoriedad.

Aleatoriedad = precisión = repetibilidad = grado de correlación dentro de un laboratorio.

1.3 Representaciones graficas de dos muestras

El Análisis de Youden está especialmente dirigido a comparaciones interlaboratorios.

La ventaja del Análisis de Youden es su habilidad para separar los errores aleatorios de los sistemáticos utilizando un diseño simple y con requerimientos de un mínimo esfuerzo analítico por parte de los participantes.

Para su implementación se requieren dos materiales similares (Muestras A y B) con pequeñas diferencias en la concentración de las características (analitos) a determinar.

A continuación se describe la gráfica de Youden (Grafica 1) :

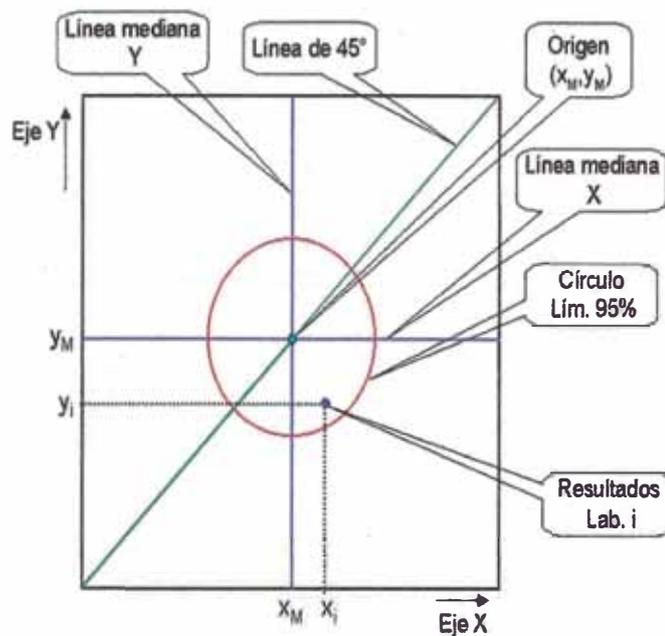
Origen: Punto de coordenadas X_M, Y_M .

Líneas medianas: Líneas paralelas a los ejes que pasan por el punto origen y dividen el grafico en 4 cuadrantes.

Línea de 45°: Línea diagonal a 45° pasa por el origen bisectando los cuadrantes.

Resultados del Laboratorio i: Punto de coordenadas x_i, y_i , siendo x_i, y_i los resultados de las concentraciones determinada por el laboratorio i de las muestras A y B respectivamente.

Circulo Límite 95%: Centro en el origen, radio igual a la desviación estándar multiplicada por un factor de confianza (2.448).

(Gráfica 1) - Análisis de Youden

La distribución de los puntos en el gráfico de Youden ponen en evidencia posibles problemas, resultando una excelente herramienta de diagnóstico:

Puntos cercanos a la línea de 45° pero alejados del origen indican errores sistemáticos importantes.

Puntos alejados de la línea de 45° indican errores aleatorios grandes y son clara evidencia de desviación importante con el método de ensayo utilizado.

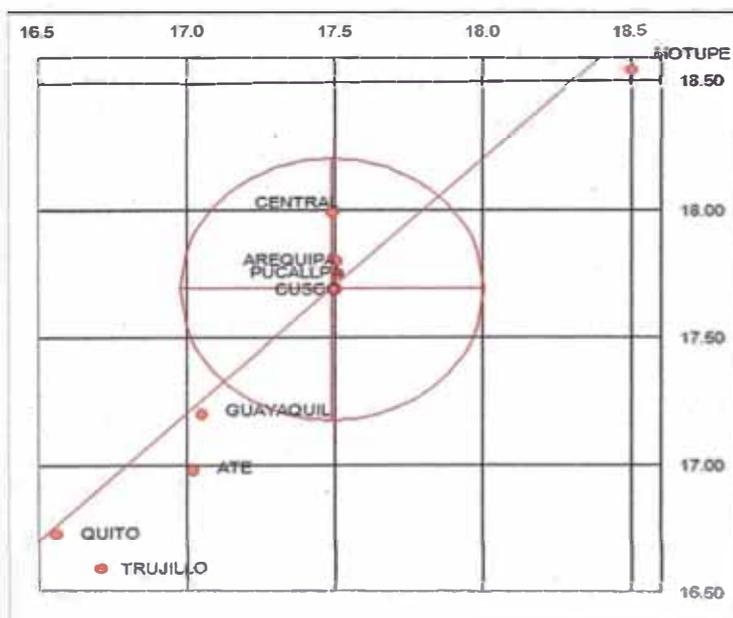
Puntos fuera del círculo de confianza (95%) indican errores totales grandes.

Alta proporción de puntos fuera del círculo de radio igual a $2.448 \times s$ y cercanos a la línea de 45° indican presencia general de errores sistemáticos.

Así por ejemplo en la (**Gráfica 2**) se observan los resultados de 9 Plantas Cerveceras, obtenidos para el análisis de amargo reportados en unidades de amargor (UA) o (BU).

Observándose para los Laboratorios de Control de Calidad de Planta Ate y Trujillo un alejamiento de la línea de 45° lo cual indica errores aleatorios, y un marcado error sistemático en los Laboratorios de Control de Calidad de Planta Motupe y Quito puesto que se observa que están alejados del origen pero cercanos a la línea de 45° .

Grafica (2) – Resultados de Amargor (UA) obtenidos en Plantas Cerveceras del Grupo Backus.



1.4 Criterio de Dixon

Un resultado o resultados pueden ser estadísticamente diferente y no pertenecer a la población general en la que caen los otros resultados.

Tales resultados pueden distorsionar el valor de la media, desviación estándar y los límites de alerta y control calculados.

Esto puede afectar las conclusiones realizadas a partir de los datos.

Para prevenir esto, se utiliza el criterio de Dixon para identificar resultados anómalos, en consecuencia solo los resultados que estén a un 95% de nivel de confianza son contabilizados.

1.4.1 Rechazo de Datos Anómalos

1. Se calcula suma ($X+Y$) y la diferencia ($X-Y$) de los datos individuales.
2. Se ordena los resultados en cada categoría del más bajo al más alto.

$$X_1, X_2, X_3 \dots \dots \dots X_{n-2}, X_{n-1}, X_n$$

Se realizan los cálculos de los datos ordenados los cuales se muestran a continuación:

NUMERO DE RESULTADOS	CALCULO PARA VALORES ALTOS. RECHACE X_n si:	CALCULO PARA VALORES BAJOS. RECHACE X_1 si:
Para menos de 8 medidas	$\frac{(X_n - X_{n-1})}{(X_n - X_1)} > r_{10}$	$\frac{(X_2 - X_1)}{(X_n - X_1)} > r_{10}$
De 8 a 10 medidas	$\frac{(X_n - X_{n-1})}{(X_n - X_2)} > r_{11}$	$\frac{(X_2 - X_1)}{(X_{n-1} - X_1)} > r_{11}$
De 11 a 13 medidas	$\frac{(X_n - X_{n-2})}{(X_n - X_2)} > r_{21}$	$\frac{(X_3 - X_1)}{(X_{n-1} - X_1)} > r_{21}$
Para más de 13 medidas	$\frac{(X_n - X_{n-2})}{(X_n - X_3)} > r_{22}$	$\frac{(X_3 - X_1)}{(X_{n-2} - X_1)} > r_{22}$

Si el valor, resultado del cálculo es mayor que el valor crítico, el valor será rechazado.

CRITERIO 1 (r)	NÚMERO DE MEDIDAS (n)	VALOR CRÍTICO DE (r)
r ₁₀	3	0,94
	4	0,76
	5	0,64
	6	0,56
	7	0,51
r ₁₁	8	0,55
	9	0,51
	10	0,48
r ₂₁	11	0,58
	12	0,55
	13	0,52

1.5 Coeficiente de variación (CV):

Se calcula como el cociente entre la desviación estándar y la media se expresa en porcentaje.

$$\%CV = (\text{Desviación Estándar}/\text{Media}) \times 100$$

El CV es utilizado para evaluar los métodos de análisis al monitorearlo contra normas guías internacionales, así:

0-1% CV: Considerado un método de prueba excelente.

1-5% CV: Un Método totalmente aceptable.

5-10%CV: No es un método bueno pero se puede mejorar probablemente, identificando y eliminando las causas asignables.

>10%CV : Un método inaceptable que requiere ser reemplazado.

1.6 La puntuación Z

Los resultados emitidos por los laboratorios, son transformados en un **parámetro de desempeño** que permite la interpretación y comparación de los resultados de los participantes. Este parámetro de desempeño se denomina **puntaje Z** o **z-score**.

El z-score se obtiene aplicando un método aceptado internacionalmente. Se define como la distancia de una puntuación respecto a su media, según una medición hecha en unidades de desviación estándar.

Se calcula el **z-score** para cada laboratorio participante como se indica a continuación:

$$Z = (X_i - X_M) / S$$

Donde X_M es el estimador del **valor asignado** (promedio o mediana); y **S** es el **estimador de la dispersión de resultados** (desviación estándar).

Dependiendo del **z-score** calculado para cada laboratorio, se establece su desempeño como se indica a continuación:

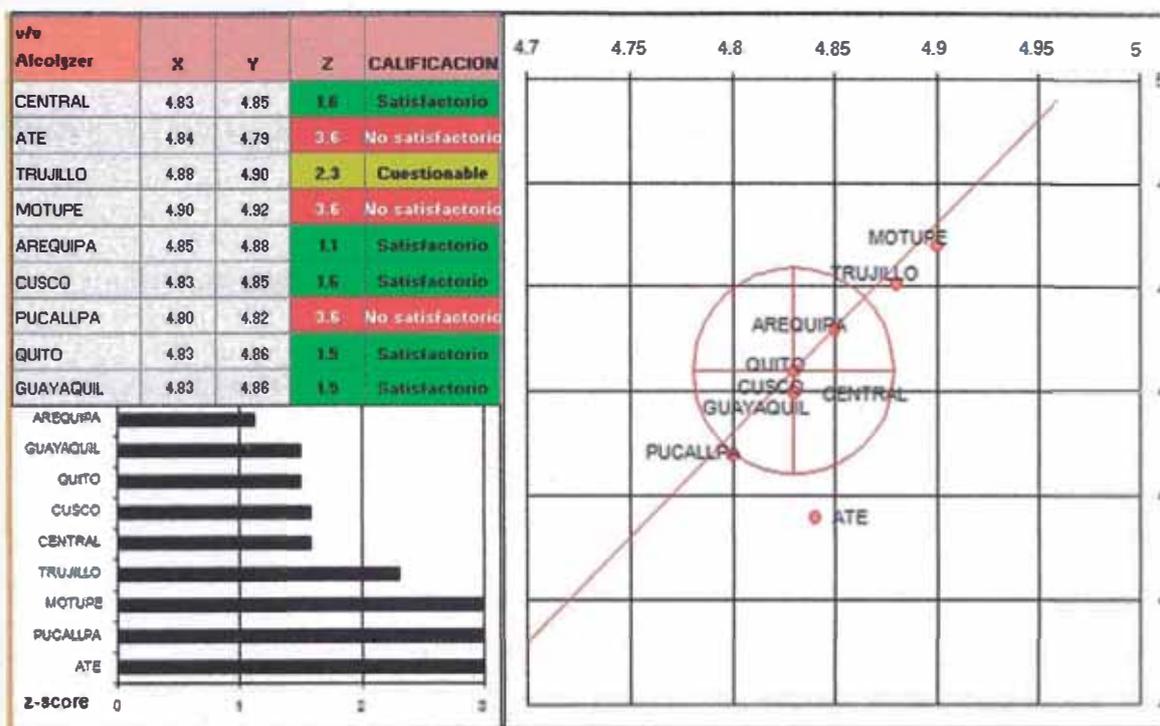
$|Z| \leq 2$ Resultado Satisfactorio

$2 < |Z| < 3$ Resultado Cuestionable

$|Z| \geq 3$ Resultado Insatisfactorio

A continuación se evalúa el contenido de Alcohol **Alcohol %V/V** determinado por Alcolyzer, para para 2 muestras de Cerveza Cristal 650ml identificadas como X y Y.

Esto se observa en la **Gráfica 3**, la cual muestra el gráfico de Youden y una tabla de datos conteniendo los valores individuales en alcohol V/V% para cada Laboratorio participante y los resultados calculados de **Z - score**.



Por el gráfico de Youden se observa que los Laboratorios de Control de calidad de Planta Pucallpa, Motupe y Trujillo presentan errores sistemáticos para este análisis y el Laboratorio de Control de Calidad de Planta Ate presenta errores aleatorios.

Estas desviaciones en los resultados son correlacionadas con los valores de Z-score para cada Planta, siendo el valor de laboratorio de Planta Trujillo **cuestionable** para este análisis, y el desempeño de los Laboratorios de la Planta Pucallpa, Motupe y Ate. **no satisfactorio** para la determinación de Alcohol V/V %.

CAPÍTULO 2

SISTEMA DE ELABORACIÓN DE CERVEZA Y MÉTODOS DE ANÁLISIS EN EL PROCESO

2.1 ELABORACION DE CERVEZA

La cerveza es una bebida de bajo contenido alcohólico resultante de fermentar mediante levadura seleccionada, el mosto elaborado con cebada malteada(malta) , adjuntos, lúpulo y agua.



cerveza



malta



lúpulo

La malta

Son granos de cebada de alta calidad que han sido sometidos a un proceso de malteo bajo condiciones controladas de temperatura y humedad.

Malteo

Es la germinación controlada de la cebada y consta de 3 etapas: Remojo, Germinación y Secado.

Finalidad del Malteo

Durante el malteo se activan las enzimas y se modifican suficientemente las reservas alimenticias de manera que puedan ser hidrolizadas durante la maceración.

2.1.1 El Proceso de elaboración de Cerveza

El proceso de elaboración de cerveza comienza con la limpieza de los granos de malta, luego sigue:

- ⊙ Molienda
- ⊙ Cocimiento
- ⊙ Enfriamiento de Mosto
- ⊙ Levadura
- ⊙ Fermentación
- ⊙ Reposo
- ⊙ Filtración

En la **Figura 1** se observa el flujograma del proceso de elaboración en las etapas de molienda y cocimiento, en la **Figura 2** se observa las etapas de fermentación, reposo y filtración.

Figura 1. FLUJOGRAMA - ETAPAS MOLIENTA Y COCIMIENTO

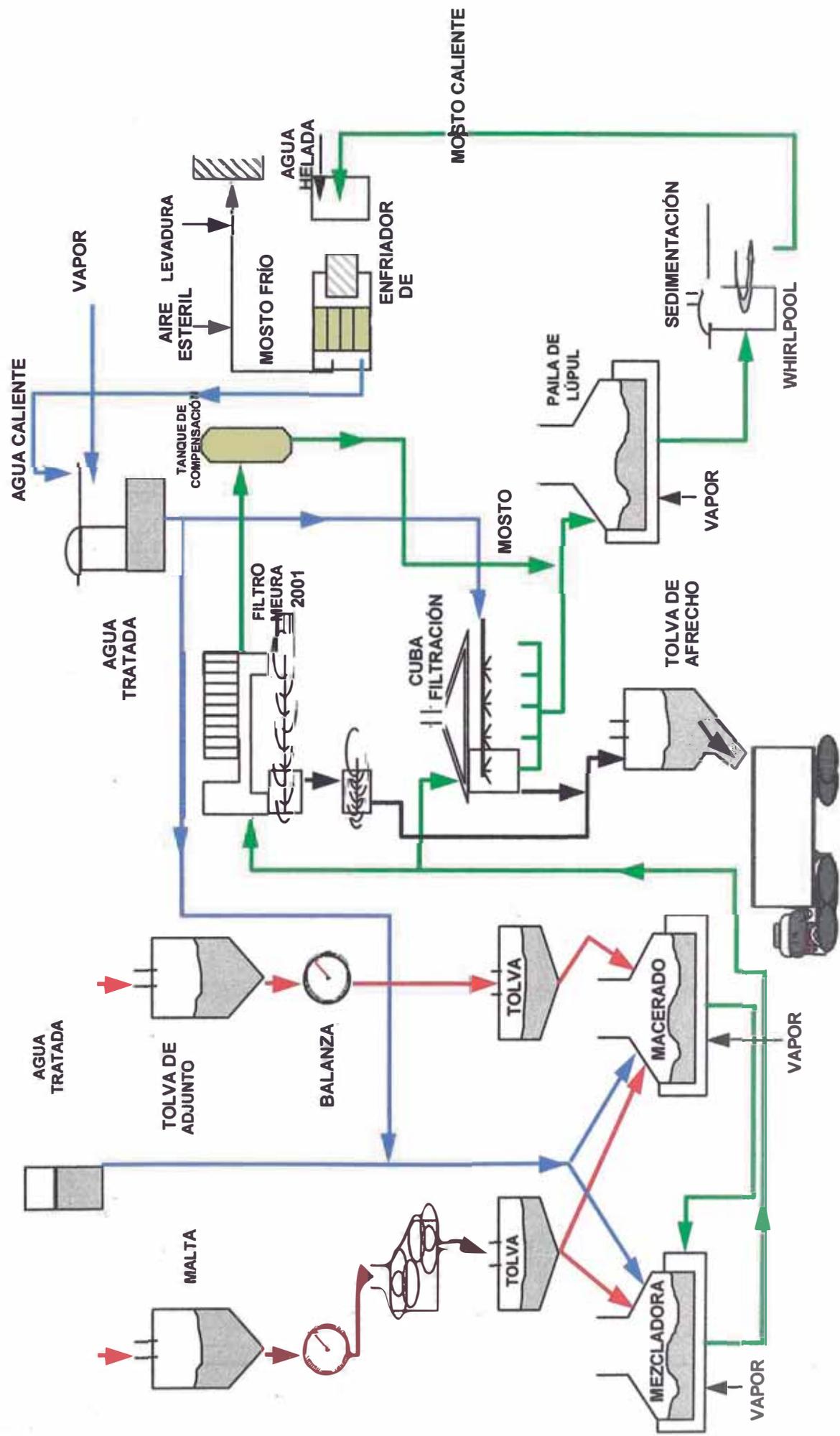
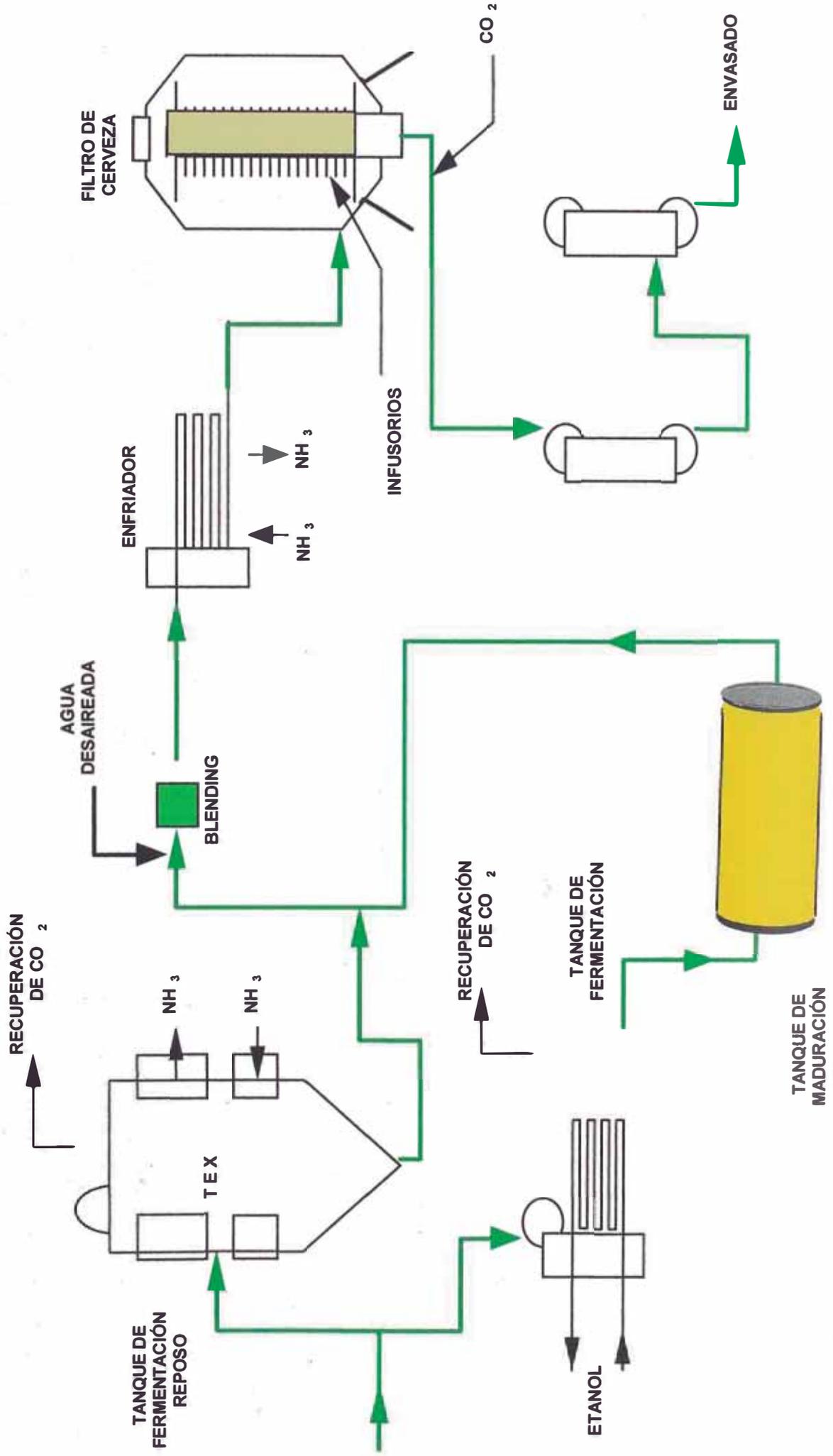


Figura 2. FLUJOGRAMA - ETAPAS FERMENTACIÓN Y FILTRACIÓN



2.2 Métodos de análisis en el Proceso Cervecerero

A continuación se mencionan los métodos que participan de los análisis interlaboratorios:

1. Extracto Original y relacionados, por Alcoalyzer - Anton Paar
2. Extracto Original y relacionados, por Analyzer - Anton Paar
3. Color
4. pH
5. Unidades de amargos
6. Turbidez en frío
7. Estabilidad de espuma, por Nibem - Haffmans
8. Dióxido de carbono, por TPA – Orbisphere
9. Diacetilo, por cromatografía de gases
10. Pentanodiona, por cromatografía de gases
11. Dimetil Sulfuro (DMS), por cromatografía de gases
12. Acetaldehído, por cromatografía de gases
13. Acetato de etilo, por cromatografía de gases
14. n-Propanol, por cromatografía de gases
15. i-Butanol, por cromatografía de gases
16. Acetato de i-amilo, por cromatografía de gases
17. Alcohol i-amílico, por cromatografía de gases.

- **Extracto Original y relacionados, por Alcoalyzer – Analyzer Anton Paar**

La cerveza es un producto conformado por 3 componentes: agua, alcohol y extracto.

Extracto: Materia fermentesible.

Extracto Original: Valor de inicio del Extracto en el Mosto.

Extracto Real: Cantidad real del extracto que permanece en la cerveza después de la fermentación.

Extracto Aparente: Es el extracto considerando el contenido de alcohol.

Se expresan en grados Plato:

$$^{\circ}\text{P} = \text{g de Extracto}/100\text{g de Solución}$$

Según la teoría de atenuación de Balling, define que por fermentación de 2,0665g de extracto se forman un promedio de:

1g de alcohol

0.9565g de CO₂

0.11g de levadura

El Beer Analyzer (**Figura 3**) es un equipo que mide la concentración en términos de la frecuencia de la vibración de un tubo en U y lo relaciona con la densidad relativa, y los parámetros de Alcohol en Peso y en Volumen, Extracto Aparente, Real y Original los correlaciona matemáticamente.

Adicionalmente el Beer Alcolyzer mide el alcohol por medio de espectroscopia NIR, es un equipo de mayor precisión para determinar el alcohol V/V%, pues determina directamente los grupos OH, a diferencia del equipo Beer Analyzer cuyo cálculo del Alcohol V/V% lo realiza por formulas matemáticas.

Figura 3. Equipo Beer Analyzer



- **Color**

El color es analizado para determinar que la cerveza cumple con las especificaciones establecidas de acuerdo al tipo y/o marca.

Este se determina por espectrofotometría a una longitud de onda de 430nm y se reporta en EBC.

- **pH**

El pH es medido debido a que diferentes reacciones biológicas requieren diferentes rangos de pH para sus actividades óptimas en el proceso de elaboración de cerveza.

- Actividad enzimática
- Crecimiento de Levadura
- Reducción de microorganismos

pH alcalinos :Se extraen sustancias amargas del lúpulo.

pH ácidos: Las proteínas no llegan al punto isoeléctrico, por tal motivo son retenidas las de alto peso molecular $>5000D$ las cuales posteriormente producen turbidez en frío.

- **Unidades de Amargo**

Los amargos en cerveza llegan a formar un grupo de compuestos que son extraídos del lúpulo durante la ebullición del mosto estos compuestos son isomerizados bajo condiciones de pH y ebullición.

Los compuestos amargos son extraídos en iso-octano y determinados a 275nm.

Este método es usado para ver si las diferentes marcas cumplen sus especificaciones, así cada cerveza tiene un amargor característico (BU) el cual forma parte del perfil de la marca.

- **Turbidez en frio**

Las partículas en suspensión exhiben propiedades ópticas específicas, es decir, si un rayo de luz es proyectado sobre una partícula esta podría reflejar el rayo lejos de ella. Así el rayo de luz es dispersado lejos de la partícula y de su curso.

Figura 4. Turbidímetro Haffmans



El tamaño de la partícula determina el ángulo de dispersión. Pequeñas partículas (< 0.06 micrón) dispersan la luz en un ángulo de aproximadamente 90° , mientras que partículas grandes (> 0.7 micrón) solo reflejarán el rayo parcialmente de su curso hacia adelante. El ángulo de dispersión hacia adelante esta entre 13° y 30° y es específico para un turbidímetro (Figura 4).

- **Estabilidad de Espuma**

La espuma es una mezcla inestable coloidal de líquido y gas. La cantidad de espuma formada depende del contenido de gas carbónico de la cerveza pero el potencial de formar espuma y su estabilidad depende de la composición de la cerveza (proteínas, isohumulonas, etc.). La estabilidad de espuma es muy importante porque define del cuerpo de la cerveza, el cual es característico para cada una de las marcas dentro del portafolio que Backus produce.

En la Figura 5 se muestra un equipo medidor de espuma, el cual mide el tiempo de colapso de espuma en segundos.

Figura5. Medidor de Espuma Nibem -TPH

Descripción del equipo NIBEM TPH



- **Dióxido de Carbono**

El CO₂ es un ingrediente fundamental en la cerveza, si bien en sí no tiene sabor o por lo menos no es detectable, pero como gas saliendo de la solución (burbujas, espuma), sí incide en la percepción de aromas y sabores característicos de la cerveza.

En la Figura 6 se muestra el equipo para determinar CO₂.

Figura 6. Equipo medidor de CO₂.



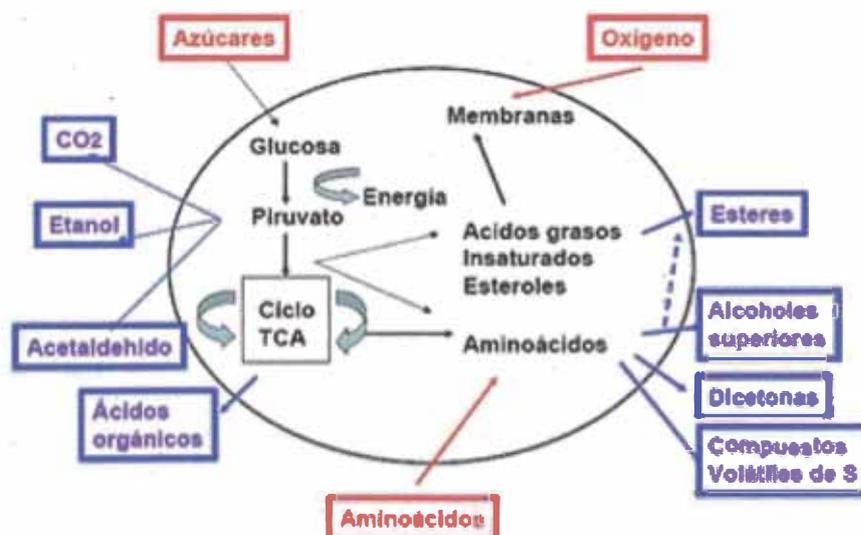
- **Compuestos Volátiles**

Durante la fermentación alcohólica la levadura utiliza los carbohidratos como fuentes de carbono y energía. Los carbohidratos influyen en la **formación de alcoholes superiores y esterés.**

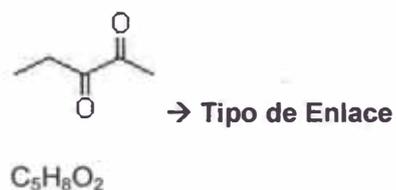
En la Figura 7 se muestra el metabolismo de la levadura durante la fermentación.

Figura 7. Ciclo de fermentación de la Levadura

Metabolismo de las levaduras durante la fermentación



2,3 Pentadiona



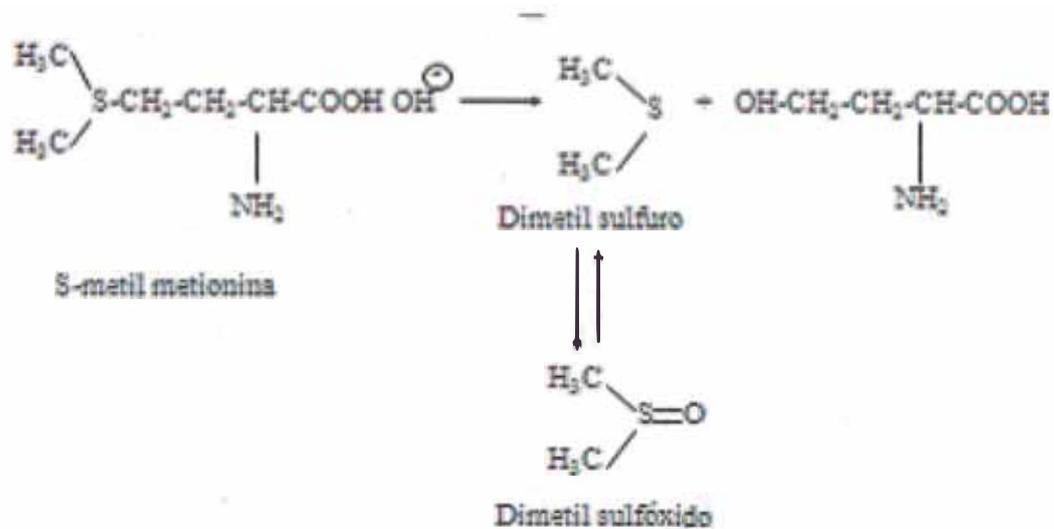
La degradación de estas dicetonas vecinales se desarrolla durante el proceso de maduración de cerveza paralelamente a otros procesos de maduración y se la considera por ello hoy en día como criterio esencial (sustancias indicadoras) para el grado de maduración de una cerveza, el máximo de diacetilo y pentanodiona en la cerveza envasada debe ser < 40ppb.

Ambos compuestos se determinan por Cromatografía de Gases, utilizando la técnica de Headspace al ser una técnica más limpia, incrementa el tiempo de vida de la columna capilar esto acoplado a un detector de captura de electrones (ECD).

- **Dimetilsulfuro (DMS)**

El dimetil sulfuro es producto normal de la degradación térmica de la S-Metil-Metionina (SMM) formado durante el secado de la malta y la ebullición del mosto, o debido a la reducción de Dimetil Sulfóxido (DMSO) por la levadura durante la fermentación.

A continuación se muestran las reacciones del Dimetilsulfuro y del precursor DMSO.



El olor y sabor de la cerveza es adversamente afectado por altos niveles de Dimetilsulfuro.

Las muestras son determinadas por Cromatografía de Gases inyectadas por la técnica de headspace separadas a través de una columna capilar y el DMS es medido empleando un detector fotométrico a la llama.

Figura 8 .Cromatógrafo de Gases con Headspace detector FPD.



- **Alcoholes y Esteres volátiles de bajo punto de Ebullición**

Acetaldehído

Acetato de Etilo

N-Propanol

I-butanol

Acetato de i-amilo

Alcohol i- amílico

Junto con los alcoholes y aldehídos, los ésteres constituyen un grupo importante de los compuestos volátiles debido a su fuerte y penetrante olor a frutas. La mayoría de los ésteres son formados durante la fermentación y están ligados al metabolismo lípido de la

levadura. Los mostos y cervezas con un alto contenido de ácidos y alcoholes, dan lugar a la formación de los ésteres.

Los alcoholes superiores forman parte de las sustancias de bouquet de la cerveza, junto con los ésteres. Estos dos determinan de forma esencial el aroma de la cerveza y su presencia es, bajo determinados rangos de concentración, una precondition para una cerveza de calidad.

Las concentraciones de alcoholes superiores (n-propanol+ i-butanol+ alcohol i-amílico) mayores que 100 mg/l deterioran el sabor y la digestibilidad de la cerveza. El contenido de alcoholes superiores en cervezas normales claras se encuentra en 60 a 90 mg/l.

La cuantificación en muestras de cerveza en proceso (cerveza verde), y cerveza terminada son calentadas directamente en el vial del headspace e inyectadas en el cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización a la llama (FID).

CAPÍTULO 3

CONTROL INTERLABORATORIO DEL GRUPO BACKUS

El programa de control interlaboratorios está diseñado para asegurar la confiabilidad de los resultados analíticos obtenidos en los laboratorios y mantener la competencia de los mismos, para producir y reproducir resultados técnicamente válidos de acuerdo a lo establecido en las instrucciones BAMS0308 y BAMS0309 de los manuales de SABmiller, las cuales son normas internas estandarizadas en todas las Cervecerías subsidiarias de SABmiller.

Estos chequeos que son programados y realizados en forma mensual, permiten evidenciar la evolución del sistema de calidad analítico de los laboratorios en forma integral ya que evalúan el método de ensayo, la competencia del personal y estado metrológico de los equipos.

El tratamiento estadístico está enfocado hacia los siguientes conceptos:

Repetibilidad: Capacidad que tiene un Laboratorio para reproducir un dato.

Reproducibilidad: Es la capacidad que tiene un laboratorio de generar resultados comparables con los otros laboratorios.

3.1 Informe Control Interlaboratorios

Programa de Chequeo de Análisis Interlaboratorios para Cervezas -Resultados correspondientes al Mes de Julio del 2009.

3.1.1 Laboratorios participantes

Operación Perú:

- Laboratorio Central
- Laboratorio de Planta: Ate
- Laboratorio de Planta: Trujillo
- Laboratorio de Planta: Motupe
- Laboratorio de Planta: Pucallpa
- Laboratorio de Planta: Cusco
- Laboratorio de Planta: Arequipa

Operación Ecuador:

- Laboratorio Planta Guayaquil
- Laboratorio Planta Quito

3.1.2 Métodos en evaluación:

1. Extracto Original y relacionados, por Alcoalyzer - Anton Paar
2. Extracto Original y relacionados, por Analyzer - Anton Paar
3. Color

4. pH
5. Unidades de amargos
6. Turbidez en frío
7. Estabilidad de espuma, por Nibem - Haffmans
8. Dióxido de carbono, por TPA – Orbisphere
9. Diacetilo, por cromatografía de gases
10. Pentanodiona, por cromatografía de gases
11. Dimetil Sulfuro (DMS), por cromatografía de gases
12. Acetaldehído, por cromatografía de gases
13. Acetato de etilo, por cromatografía de gases
14. n-Propanol, por cromatografía de gases
15. i-Butanol, por cromatografía de gases
16. Acetato de i-amilo, por cromatografía de gases
17. Alcohol i-amílico, por cromatografía de gases

3.2 Muestras enviadas

Siguiendo el procedimiento descrito en el documento normativo de SABMiller, BAM SO308 y los documentos de adecuación de los países participantes, se toman las muestras de cervezas envasadas, siendo codificadas (x, y) antes de su distribución.

Para el mes de Julio, se analizaron muestras de cerveza Cusqueña 620ml envasadas en Planta Cusco.

En este mes los datos de análisis cromatográficos solo se presentan de manera gráfica (Youden), puesto que únicamente tres laboratorios reportan resultados.

Las mismas muestras fueron re-distribuidas desde el Laboratorio Central para la séptima ronda del control interlaboratorios regional Latam, donde se evaluaron los métodos de Diacetilo y Pentanodiona, ambos por cromatografía de gases.

3.3 Resultados enviados por los participantes

Según los análisis de rutina establecidos en cada laboratorio y los equipos operativos disponibles al momento de recibir las muestras, estos son los resultados reportados por los laboratorios participantes:

1. Extracto Original y relacionados por Alcoalyzer - Anton Paar: 9 laboratorios
2. Extracto Original y relacionados por Analyzer - Anton Paar: 7 laboratorios
(Cusco, Guayaquil no reportan).
3. Color: 9 laboratorios
4. pH: 9 laboratorios
5. Unidades de amargos: 9 laboratorios
6. Turbidez en frío: 8 laboratorios (Central no reporta)
7. Estabilidad de espuma por Nibem – Haffmans: 8 laboratorios
(Central no reporta).
8. Dióxido de carbono por TPA – Orbisphere: 8 laboratorios
(Central no reporta).

9. Diacetilo por cromatografía de gases: 7 laboratorios
(Ate, Trujillo no reportan) .
10. Pentanodiona por cromatografía de gases: 7 laboratorios
(Ate, Trujillo no reportan)
11. Dimetil Sulfuro (DMS) por cromatografía de gases: 3 laboratorios
(solo reportan Central, Motupe y Arequipa).
12. Acetaldehído por cromatografía de gases: 3 laboratorios (solo reportan Central,
Motupe y Arequipa).
13. Acetato de etilo por cromatografía de gases: 3 laboratorios (solo reportan
Central, Motupe y Arequipa)
14. n-Propanol por cromatografía de gases: 3 laboratorios (solo reportan Central,
Motupe y Arequipa).
15. i-Butanol por cromatografía de gases: 3 laboratorios (solo reportan Central, Motupe
y Arequipa).
16. Acetato de i-amilo por cromatografía de gases: 3 laboratorios (solo reportan Central,
Motupe y Arequipa).
17. Alcohol i-amílico por cromatografía de gases: 3 laboratorios (solo reportan Central,
Motupe y Arequipa).

3.4 Tratamiento estadístico

En la primera etapa de la evaluación se procedió al examen crítico de los datos, descartándose aquellos valores atípicos y luego los valores que exceden las 3 desviaciones estándar en cada método.

3.4.1 Número total de errores:

Para Julio, de los 378 análisis efectuados por parte de los laboratorios participantes, se identificaron 19 errores correspondientes a datos atípicos, representando el 5.03 % del total. En el Anexo 1 se muestra la Gráfica del Promedio de Errores Globales de los últimos 12 meses.

3.4.2 Datos atípicos:

Detectados por la técnica de Dixon y eliminados para los demás cálculos estadísticos:

Método	X + Y
Extracto Real (Alcolyzer)	Ate
Densidad Relativa (Alcolyzer)	Pucallpa – Quito
Alcohol w/w (Analyzer)	Motupe
Color	Quito
Pentanodiona	Arequipa
Método	X – Y
Alcohol v/v (Alcolyzer)	Ate

Alcohol w/w (Alcolyzer)	Ate
Extracto Original (Alcolyzer)	Ate – Trujillo
Extracto Real (Alcolyzer)	Ate – Motupe
Extracto Aparente (Alcolyzer)	Ate
Densidad Relativa (Alcolyzer)	Ate
Alcohol v/v (Analyzer)	Ate – Trujillo
Densidad Relativa (Analyzer)	Ate
Velocidad del Sonido	Ate
Diacetilo	Cusco

En el Anexo 2 se muestra la Gráfica del Comportamiento del error por Laboratorios. En el Anexo 3 se muestra la Gráfica del Comportamiento del error por Método.

En Julio, de acuerdo a lo mostrado en las gráficas de (X+Y) y (X-Y) todos los datos se encuentran dentro de las 3 desviaciones estándar.

Método	Valores con más de 2 desviaciones estándar	
	x+y	x-y
Extracto Aparente (Alcolyzer)	-	Arequipa
pH	-	Cusco

En el Anexo 4 se muestra la Gráfica del Porcentaje de errores identificados según técnica de Dixon y Errores >3 DE.

3.4.3 Coeficientes de Variación de Repetibilidad y de Reproducibilidad por Método

En el Anexo 5 se muestra la Gráfica del Comportamiento de los Coeficientes de Variación de Repetibilidad y de Reproducibilidad, para los 12 últimos meses.

En el Anexo 6 se muestran los resultados comparativos de Errores, Valores y Coeficientes de Variación (S_r , S_R , r_{95} , R_{95} , CV_r y CV_R) respectivamente para la Repetibilidad y Reproducibilidad de cada método, antes y después de la eliminación de datos anómalos.

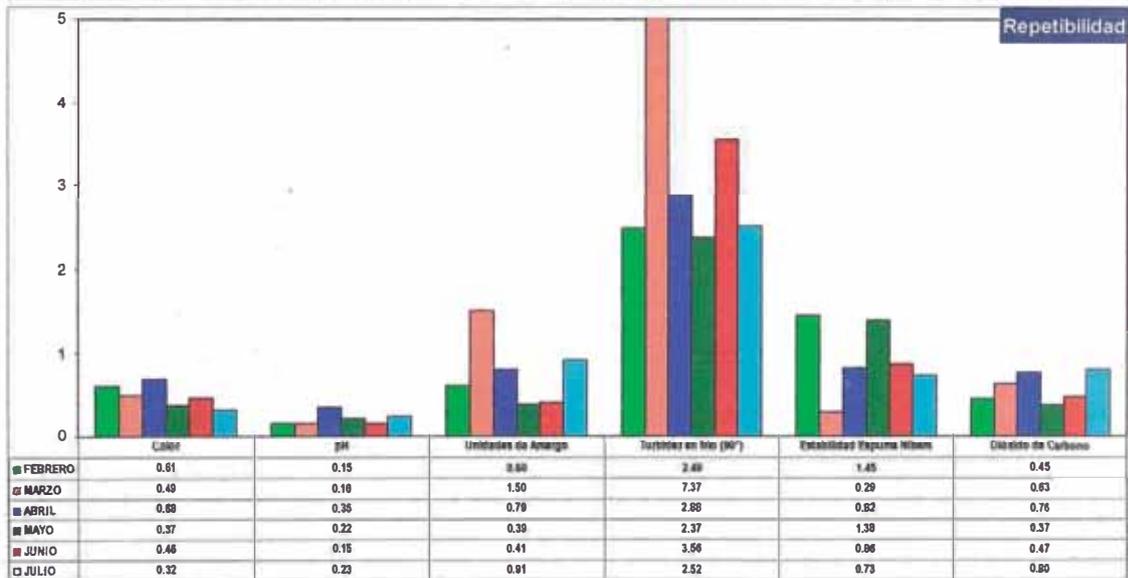
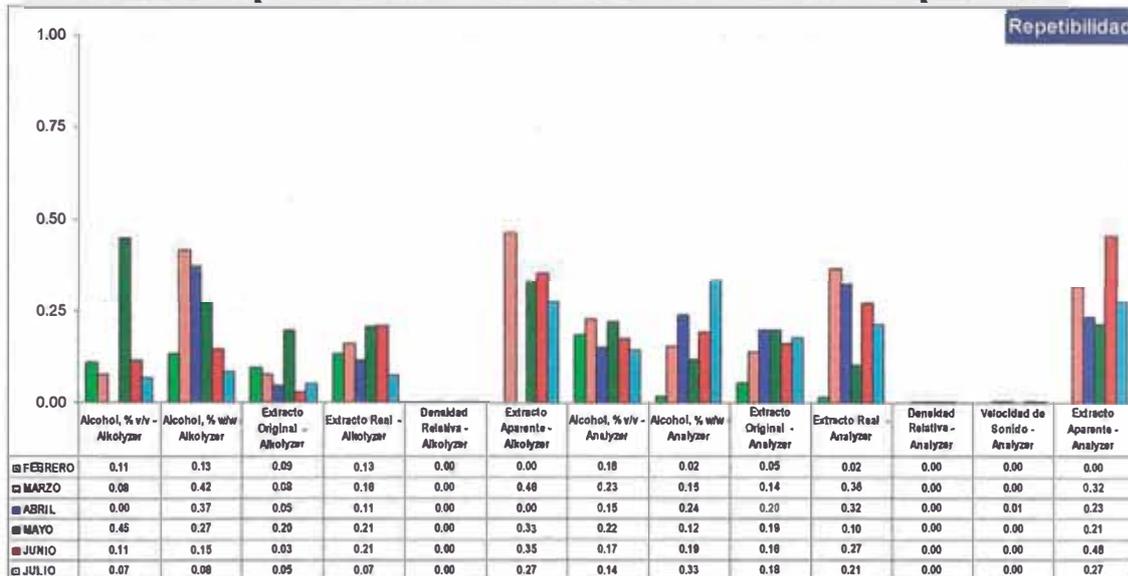
Las siguientes tablas y gráficas muestran los resultados del coeficiente de Repetibilidad y de Reproducibilidad (los cuales tienen unidades porcentuales), para el total de métodos en la presente ronda interlaboratorios.

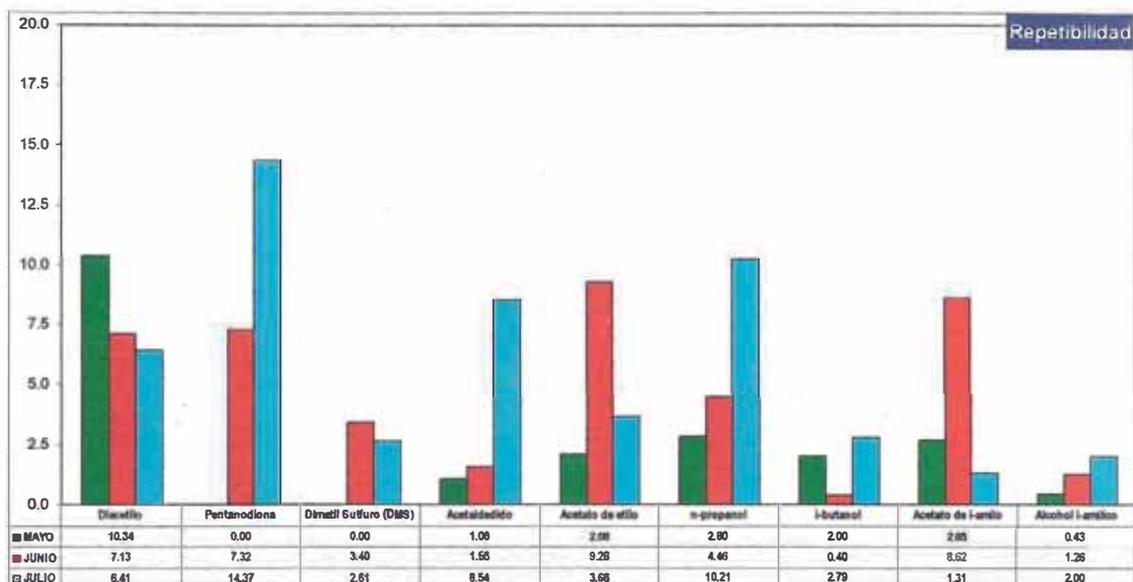
En el anexo 7 se muestran los errores expresados en porcentaje para cada técnica analítica obtenidos desde los meses de Enero a Julio.

Coefficiente de variación de la Repetibilidad:

Método		Coefficiente de Variación	Calificación
Densidad Relativa Analyzer		< 1%	Métodos Excelentes
Densidad Relativa Alcolyzer			
Velocidad de Sonido Analyzer	m/s		
Extracto Original Alcolyzer	°P		
Alcohol Alcolyzer	% v/v		
Extracto Real Alcolyzer	°P		
Alcohol Alcolyzer	% w/w		
Alcohol Analyzer	% v/v		
Extracto Original Analyzer	°P		
Extracto Real Analyzer	°P		
pH			
Extracto Aparente Alcolyzer	°P		
Extracto Aparente Analyzer	°P		
Color	EBC		
Alcohol Analyzer	% w/w		
Estabilidad Espuma Nibem	s		
Dióxido de Carbono	vol		
Unidades de Amargo	UA		
Turbidez en frío (90°)	EBC	1 – 5 %	Métodos totalmente aceptables
Diacetilo	ppb	5- 10%	Métodos a Mejorar
Pentanodiona	ppb	10 – 30%	Cromatografía Gases (14-33%) para Diacetilo y Pentanodiona)

Gráficas de comportamiento del Coeficiente de Variación de Repetibilidad

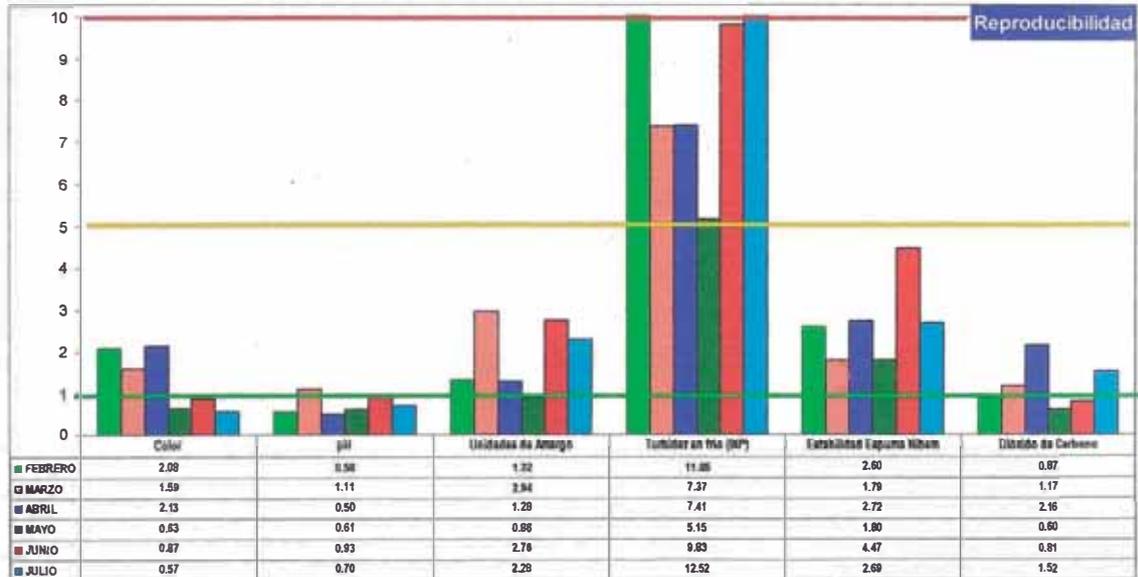
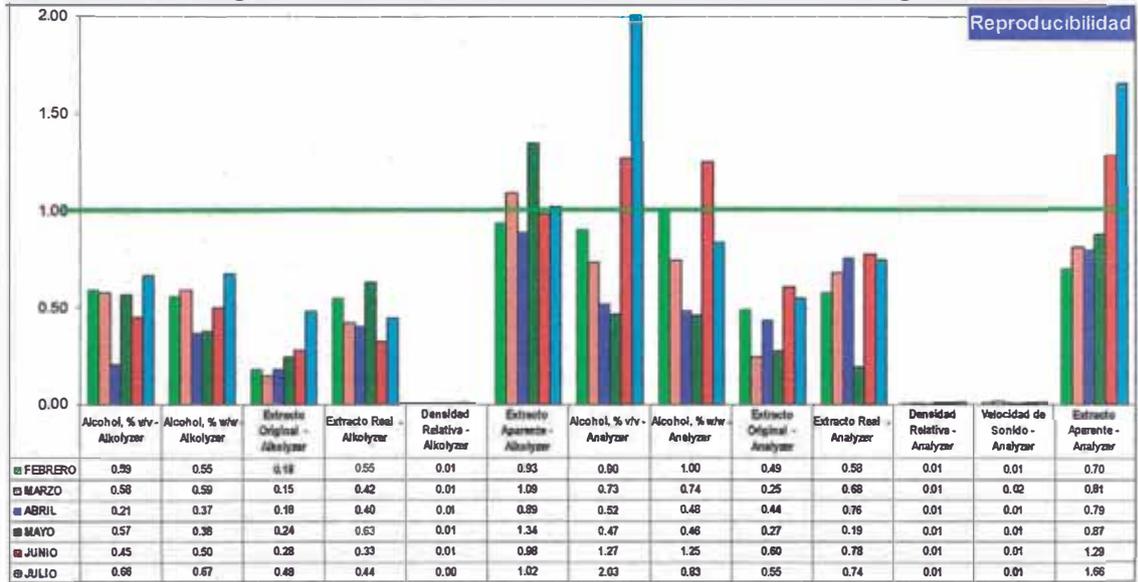


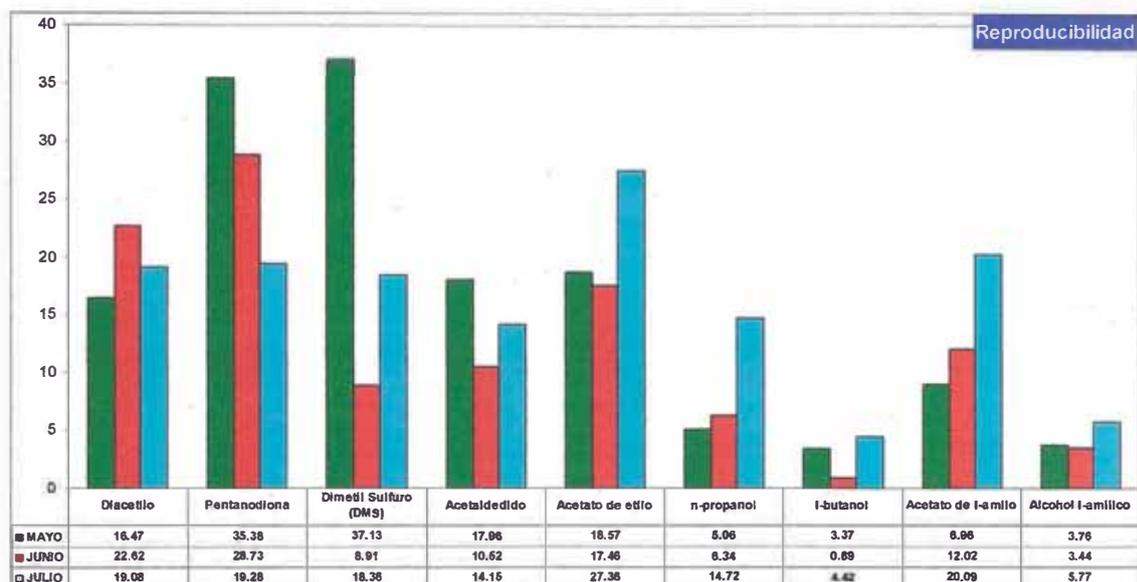


Coefficiente de variación de Reproducibilidad:

Método	Coefficiente de Variación	Calificación
Densidad Relativa Alcolyzer	< 1%	Métodos Excelentes
Velocidad de Sonido Analyzer m/s		
Densidad Relativa Analyzer		
Extracto Real Alcolyzer °P		
Extracto Original Alcolyzer °P		
Extracto Original Analyzer °P		
Color EBC		
Alcohol Alcolyzer % v/v		
Alcohol Alcolyzer % w/w		
pH		
Extracto Real Analyzer °P	1 – 5 %	Métodos Totalmente Aceptables
Alcohol Analyzer % w/w		
Extracto Aparente Alcolyzer °P		
Dióxido de Carbono vol		
Extracto Aparente Analyzer °P		
Alcohol Analyzer % v/v		
Unidades de Amargo UA	>5 %	Métodos a Mejorar
Estabilidad Espuma Nibem s		
Turbidez en frío (90°) EBC		
Diacetilo ppb		
Pentanodiona ppb		

Gráficas de comportamiento del Coeficiente de Variación de Reproducibilidad





3.5 Comentarios y Recomendaciones de Mejora

Aunque se observa confiabilidad del sistema por los CV de Repetibilidad y Reproducibilidad para los métodos en general, se identifican algunas causas asignables que afectan adversamente la precisión de los mismos.

A continuación se detallan las **acciones de garantía** que se debe realizar para reducir los errores sistemáticos y aleatorios determinados en este mes de Julio:

Análisis de datos con errores "Sistemáticos"

Método		Errores por Dixon
		$x + y$
Extracto (Alcolyzer)	Real	1. Calibración semanal del Alcolyzer Plus - Anton Paar y el Beer Analyzer. 2. Limpieza diaria con solución de Pepsina y Extran al inicio del turno. 3. Verificación diaria de los valores de muestra patrón. 4. Uso de Agua de Calibración (Agua
Densidad (Alcolyzer)	Relativa	
Alcohol w/w (Analyzer)		

	destilada hervida y atemperada a 20°C) 5. Cumplimiento del tratamiento de la muestra según Norma Backus siguiendo la filosofía de BAM –S07-08.
Color	1. Verificación mensual del espectrofotómetro usando filtros NIST y filtro de Oxido de Holmio. 2. Uso de patrón de Referencia – Diario. 3. Limpieza de la celda previa a cada lectura
Pentanodiona	1. Cumplir con rigurosidad trabajos de mantenimiento preventivo 2. Revisar protocolos de calibración y verificación 3. Revisar tendencia de vuestro sistema de Control de Referencia

Análisis de datos con errores "Aleatorios"

Método	Errores por Dixon
	$x - y$
Alcohol v/v (Alcolyzer) Alcohol w/w (Alcolyzer) Extracto Original (Alcolyzer) Extracto Real (Alcolyzer) Densidad Relativa (Alcolyzer) Alcohol v/v (Analyzer) Densidad Relativa (Analyzer) Velocidad del Sonido Diacetilo	Intercomparación intralaboratorio a fin de estandarizar técnicas.

CONCLUSIONES

- La técnica estadística de 2 muestras de Youden es una excelente herramienta pues nos permite identificar de manera rápida si los errores están asociados a la aleatoriedad o a la sistematicidad para los análisis realizados por cada Planta de Operación Perú del Grupo Backus.
- Los métodos cromatográficos de Diacetilo y Pentanodiona son métodos que deben ser mejorados tanto en Repetibilidad como en Reproducibilidad ya que los Coeficiente de Variación son mayores al 5%, por lo cual se debe realizar nueva curvas de calibración y revisar pruebas interlaboratorios a fin de estandarizar la técnica entre los analistas.
- Los métodos de Alcohol y relacionados, color, pH, unidades de amargo son considerados como métodos totalmente aceptables para esta ronda interlaboratorios.

BIBLIOGRAFÍA

1. Norma SABMiller: BAM-S03-08 Inter-Lab Error survey - Procedure - Jul00
2. Norma SABMiller: BAM-S03-09 Inter-Lab Error survey - Statistical Computation.
3. ASBC Statistical Analysis - 4, 1992. Youden Unit Block Collaborative Tasting Procedure.
4. ISO-5725-2, 1994. Precision of test methods - Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method.
5. Cofilab Argentina: Evaluación estadística en Ensayos - mcei005, 2004
6. "The Sample, the Procedure, and The Laboratory". W.J.Youden. Analytical Chemistry, Vol. 32, N° 13, Dec. 1960.
7. Graphical Diagnosis of Interlaboratory Test Results". W.J.Youden. Industrial Quality Control, Vol. XV, N°. 11, May 1959.
8. "The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories" (Technical Report). M. Thompson and R. Wood. Pure & Applied Chemistry (IUPAC), Vol. 65, No. 9, pp 2123-2144, 1993.