

INSTITUTO BOLIVIANO DE METROLOGÍA IBMETRO



INFORME FINAL

ENSAYO DE APTITUD

EQ-0164

**“DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS QUE
DEFINEN LA CALIDAD DEL SINGANI”**


MATRIZ: SINGANI

DIRECCIÓN DE METROLOGÍA
INDUSTRIAL Y CIENTÍFICA – DMIC

Fecha de emisión: 2024-08-20


Elaborado por:	Yamil Acho Sarzuri	Fecha:	2024-08-16
Revisado y aprobado por:	Jose Luis Gonzales Quino	Fecha:	2024-08-16

El presente documento ha sido elaborado en la Dirección de Metrología Industrial y Científica del Instituto Boliviano de Metrología

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 2 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

Índice

1.	INTRODUCCIÓN.....	3
2.	ORGANIZACIÓN	3
3.	UNIDAD DE COORDINACIÓN.....	3
4.	OBJETIVOS	4
5.	DESCRIPCION DE LOS ÍTEMS DE ENSAYO	4
6.	VALOR ASIGNADO	4
7.	CONFIDENCIALIDAD	5
8.	EVALUACION DEL DESEMPEÑO	6
9.	RESULTADOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS	7
9.1.1	Acidez total	7
9.1.2	Contenido Alcohólico	9
9.1.3	Anhídrido sulfuroso total.....	10
9.1.4	pH.....	12
9.1.5	Densidad	13
9.1.6	Metanol.....	15
10.	LABORATORIOS PARTICIPANTES.....	15
11.	OBSERVACIONES GENERALES SOBRE EL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS..	16
12.	CONCLUSIONES	16
13.	REFERENCIA BIBLIOGRAFICA	17

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 3 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

1. INTRODUCCIÓN

IBMETRO viene organizando rondas de Ensayo de Aptitud dirigido a apoyar a los laboratorios u organismos de inspección que realizan ensayos en la matriz singani con la finalidad de mejorar las capacidades analíticas y la gestión en organismos de inspección y laboratorios bolivianos.

Para que un laboratorio u organismo de inspección sea considerado competente es necesario que asegure la confiabilidad de sus resultados. La participación regular en programas de ensayos de aptitud es uno de los medios disponibles para que demuestren su desempeño.

La participación en estos programas es un requisito establecido en las normas de competencia técnica para laboratorios de ensayo. También es un requisito exigido por la Dirección Técnica de Acreditación en Bolivia (DTA-CRI-015) y en algunos casos puede ser un requerimiento establecido en la legislación vigente.

2. ORGANIZACIÓN



Dirección de Metrología Industrial y Científica
 Unidad de Metrología Química
 Instituto Boliviano de Metrología - IBMETRO
 Achocalla, Av. Illimani, Zona Valle Hermoso
 Contacto: (+591) 71543136, 72015382
www.ibmetro.gob.bo/ea-quimica

3. UNIDAD DE COORDINACIÓN

COMITÉ TÉCNICO – CIENTÍFICO

Yamil Acho Sarzuri – Coordinador técnico y responsable técnico del ensayo de aptitud

Julian Morales – Responsable técnico y estadístico del ensayo de aptitud

Jose Luis Gonzales – Supervisor de la Unidad de Metrología Química


Ing. Henry Paco Marino – Director de Metrología Industrial y Científica

PERSONAL DE APOYO

Lic. Jimena Torrez - Colaborador Técnico

Lic. Gilda Cruz Ochoa - Colaborador Técnico

Lic. María Eugenia Marcelo Choqueticlla - Colaborador Técnico

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 4 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

4. OBJETIVOS

- Presentar los resultados de la evaluación del desempeño de los laboratorios participantes en el ensayo de aptitud EQ-0164 "DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS QUE DEFINEN LA CALIDAD DEL SINGANI que contempla los parámetros (describir los parámetros) siguiendo los lineamientos establecidos en la Norma ISO/IEC 17043:2023.
- Proveer una herramienta objetiva para que los laboratorios participantes demuestren su competencia técnica ante entes acreditadores y demás partes interesadas.
- Promocionar a los Ensayos de Aptitud que organiza el IBMETRO como herramientas para el aseguramiento interno de la calidad de los organismos de evaluación de la conformidad nacionales.
- Fortalecer la infraestructura nacional de la calidad y la confianza de los usuarios de esta infraestructura.

5. DESCRIPCION DE LOS ÍTEMS DE ENSAYO


Matriz	Descripción	Cantidad	Parámetros
EQ-0164	Singani	Frasco Ámbar de vidrio 750 ml	Acidez total (como acético) Contenido Alcohólico Anhídrido sulfuroso total pH Densidad Metanol

Tabla 1. Descripción de los ítems de ensayo

La muestra corresponde a un solo lote de singani proporcionado por el Centro Vitivinícola Tarija - CEVITA.

6. VALOR ASIGNADO

Los valores de referencia y sus incertidumbres para los parámetros mostrados en la tabla 1 fueron asignados por consenso entre los laboratorios participantes en el ensayo de aptitud. IBMETRO realizó la verificación de los valores asignados para evitar posibles sesgos debido a la variación de los resultados. Se utilizaron métodos robustos para la determinación del valor de consenso y el estimador de la dispersión.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 5 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

El valor asignado x_{pt} para los estos parámetros se obtuvo a partir de la mediana de los resultados, calculada según la siguiente ecuación:

$$med(x) = \begin{cases} x_{i(\frac{p+1}{2})} & \text{Sí "p" es impar} \quad (1) \\ \frac{x_{i(\frac{p}{2})} + x_{i(\frac{p+1}{2})}}{2} & \text{Sí "p" es par} \quad (2) \end{cases}$$

Siendo x_i el promedio individual de las mediciones de cada muestra, el cual fue calculado según la siguiente ecuación:

$$x_i = \frac{\sum X_i}{2} \quad (3)$$

Siendo $\sum X_i$ la sumatoria de los resultados reportados por los laboratorios.

Para cada parámetro la dispersión asignada se calculó como la Mediana de la Dispersión Absoluta (MAD), calculada de la siguiente manera:

$$\sigma_{pt} = MAD_e(x) = 1,4826 * med | x_i - med(x) | \quad (4)$$

Dónde:

med =valor de la mediana

x_i =resultados de cada participante

$med(x) |$ =mediana de los resultados de cada participante

La incertidumbre estándar de cada uno de los valores asignados ha sido estimada mediante la siguiente expresión:


$$u(x_{pt}) = 1,25 \times \frac{s^*}{\sqrt{p}} \quad (5)$$

Siendo

s^* = desviación estándar robusta $MAD_e(x)$ obtenida mediante la ecuación 4

p = Número de Laboratorios participantes en el parámetro

7. CONFIDENCIALIDAD

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 6 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

Los resultados del Ensayo de Aptitud han sido tratados con absoluta confidencialidad, cada participante fue identificado por un código individual, que solo es conocido por el laboratorio participante y por la Unidad de Coordinación del ensayo.

8. EVALUACION DEL DESEMPEÑO

El tratamiento de los datos para la evaluación del desempeño estará basado en la Norma ISO 13528:2022, "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons". El desempeño de cada laboratorio participante en el Ensayo de Aptitud será evaluado mediante el z-score.

$$z_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}} \quad (6)$$

Donde:

x_{pt} = Valor asignado

x_i = Resultado del participante "i"

σ_{pt} = Desviación estándar para la evaluación de aptitud


Se determinó el valor de z-score para cada laboratorio participante. El desempeño ha sido clasificado como *satisfactorio*, *cuestionable*, *insatisfactorio*, a partir de la interpretación de este parámetro. A menor valor absoluto de "z" mejor es el desempeño del laboratorio.

- Satisfactorios: |z| menor o igual a 2
- Cuestionables: |z| mayor a 2 y menor a 3
- Insatisfactorios: |z| mayor o igual a 3

Cuanto menor sea el valor absoluto de "z", mejor será el desempeño del laboratorio.

Para los parámetros en los que la incertidumbre sea significativa respecto al estimador de la dispersión de los laboratorios y se cumpla que:

$$u(x_{pt}) > 0,3 * \sigma_{pt} \quad (7)$$

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 7 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

Se considerará la incertidumbre para expandir el denominador del estadístico de desempeño. Este estadístico se llama z' y se calcula de la siguiente manera:

$$z'_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u^2(x_{pt})}} \quad (8)$$

Donde:

x_{pt} = Valor asignado

x_i = Resultado del participante "i"

σ_{pt} = Desviación estándar para la evaluación de aptitud

$u(x_{pt})$ = Incertidumbre estándar del valor asignado

Para el cálculo de la incertidumbre expandida se considera un factor de cobertura $k=2$.


$$U(x_{pt}) = k * u(x_{pt}) \quad (9)$$

9. RESULTADOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS

9.1.1 Acidez total

Parámetro	Valor asignado por consenso		
	Valor mg/L	Dispersión (σ_{pt}) mg/L	Incertidumbre U_{pt} mg/L
Acidez total	1226,500	0,7413	1,070

Tabla 2. Asignación de Acidez Total

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 8 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

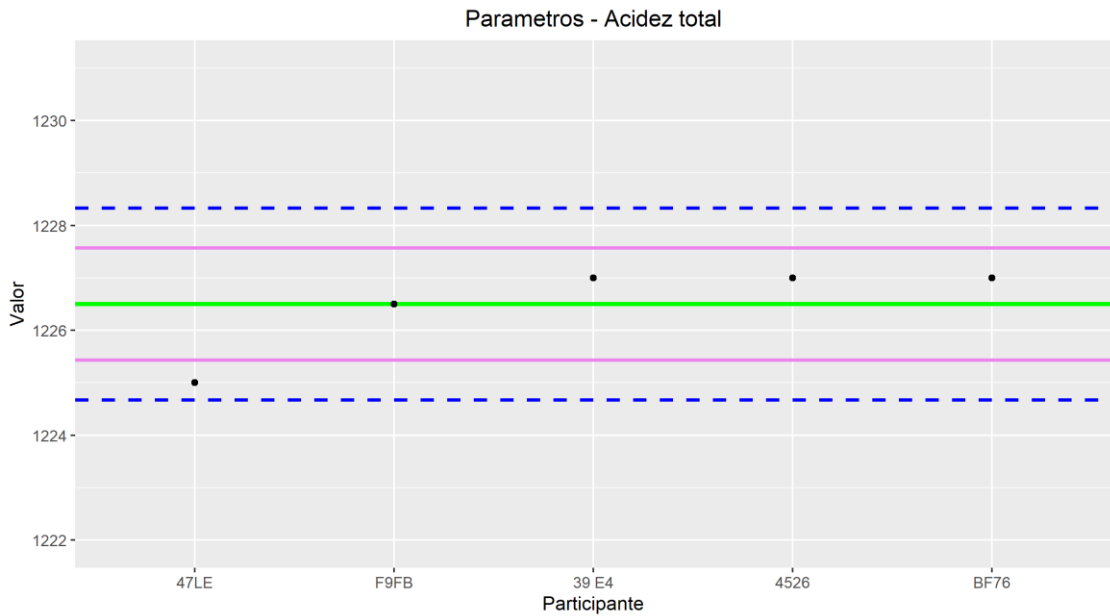


Gráfico 1. Valores reportados por los participantes (puntos negros) y valor asignado (línea verde).

En la siguiente figura se muestra la evaluación del desempeño de los participantes, de forma gráfica.

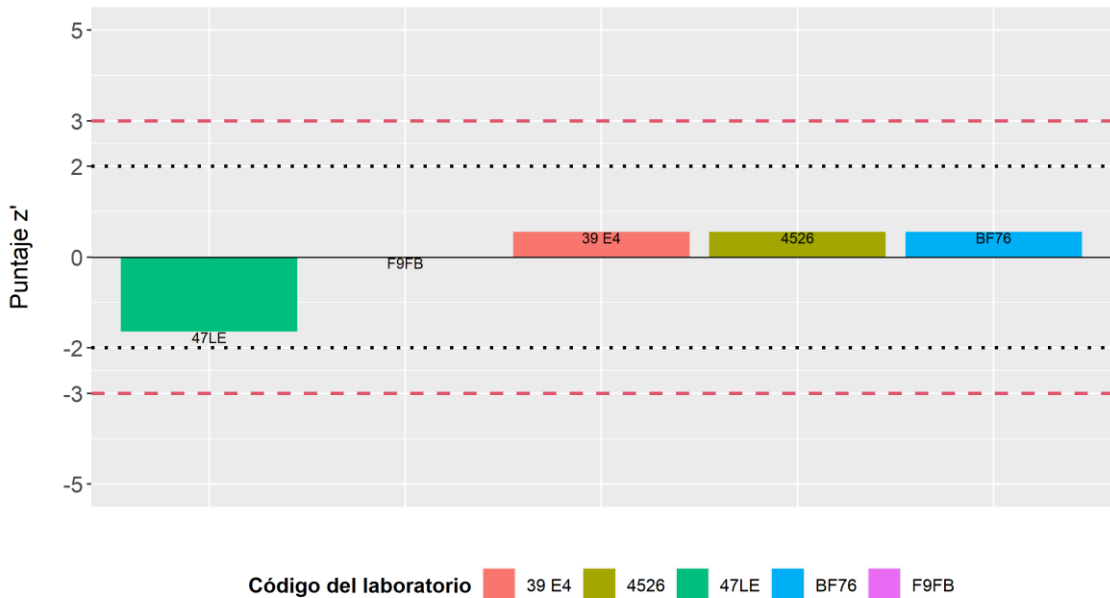



Gráfico 2: Puntaje z de los participantes en Acidez Total

En el siguiente cuadro se resume la información más relevante de la evaluación del desempeño de los participantes.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 9 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

Participante	Resultado reportado, mg/L	Puntaje z'	Resultado de evaluación
F9FB	1226,5	0,00	Satisfactorio
BF76	1227,0	0,55	Satisfactorio
39 E4	1227,0	0,55	Satisfactorio
4526	1227,0	0,55	Satisfactorio
47LE	1225,0	-1,64	Satisfactorio

Tabla 3: Evaluación del desempeño en el parámetro de Acidez Total

9.1.2 Contenido Alcohólico

Parámetro	Valor asignado por consenso		
	Valor mL/ 100L	Dispersión (σ_{pt}) mL/ 100L	Incertidumbre U_{pt} mL/ 100L
Contenido Alcohólico	35,625	0,852495	1,065619

Tabla 4. Asignación de Contenido Alcohólico

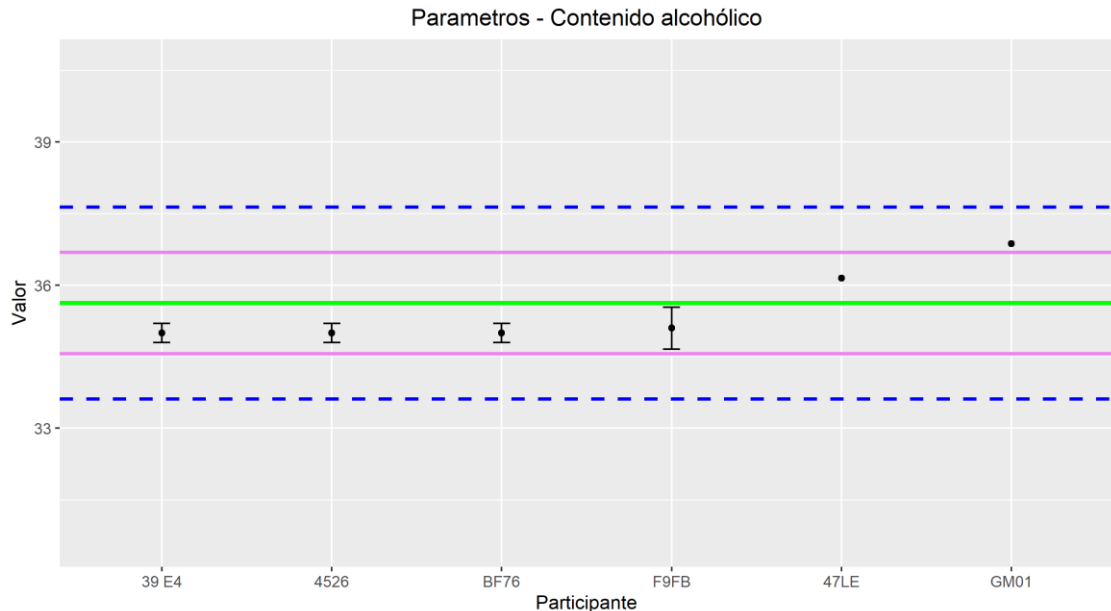



Gráfico 3. Valores reportados por los participantes (puntos negros) y valor asignado (línea verde).

En la siguiente figura se muestra la evaluación del desempeño de los participantes, de forma gráfica.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 10 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

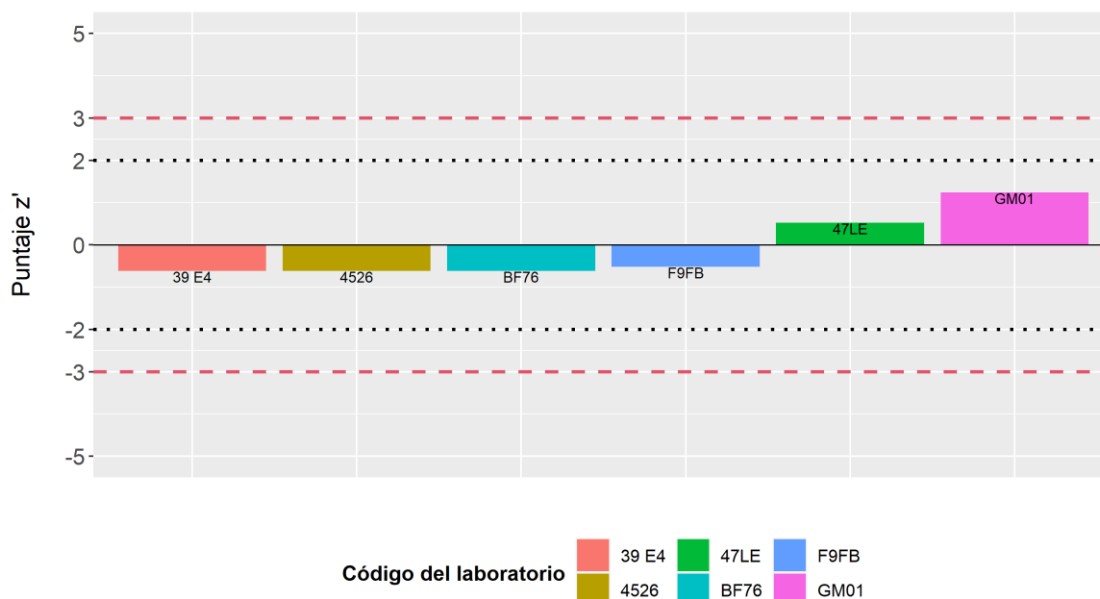


Gráfico 4: Puntaje z de los participantes en Contenido Alcohólico

En el siguiente cuadro se resume la información más relevante de la evaluación del desempeño de los participantes.


Participante	Resultado reportado, mL/ 100L	Puntaje z'	Resultado de evaluación
BF76	35,00	-0,62	Satisfactorio
39E4	35,00	-0,62	Satisfactorio
4526	35,00	-0,62	Satisfactorio
F9FB	35,10	-0,52	Satisfactorio
47LE	36,15	0,52	Satisfactorio
GM01	36,87	1,24	Satisfactorio

Tabla 5: Evaluación del desempeño en el parámetro de Contenido Alcohólico

9.1.3 Anhídrido sulfuroso total

Parámetro	Valor asignado por consenso		
	Valor mg/L	Dispersión (σ_{pt}) mg/L	Incertidumbre U_{pt} mg/L
Anhídrido sulfuroso total	3,04	0,059304	0,0856

Tabla 6. Asignación de Anhídrido sulfuroso total

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 11 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

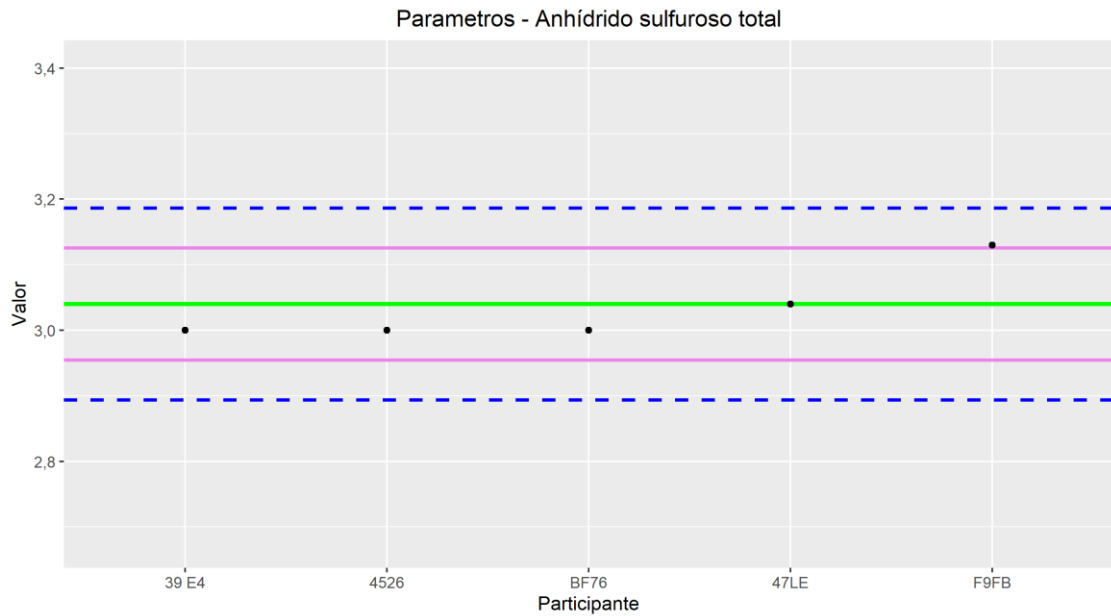


Gráfico 5. Valores reportados por los participantes (puntos negros) y valor asignado (línea verde).

En la siguiente figura se muestra la evaluación del desempeño de los participantes, de forma gráfica.

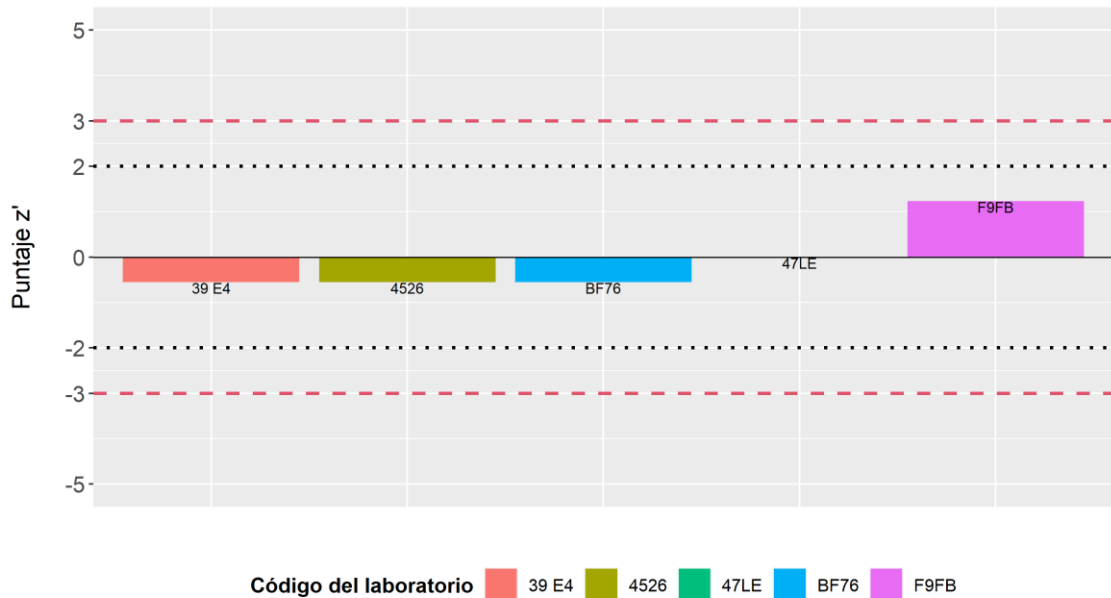



Gráfico 6: Puntaje z de los participantes en Anhídrido sulfuroso total

En el siguiente cuadro se resume la información más relevante de la evaluación del desempeño de los participantes.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 12 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

Participante	Resultado reportado, mg/L	Puntaje z'	Resultado de evaluación
BF76	3,00	-0,55	Satisfactorio
39 E4	3,00	-0,55	Satisfactorio
4526	3,00	-0,55	Satisfactorio
F9FB	3,13	1,23	Satisfactorio
47LE	3,04	0,00	Satisfactorio

Tabla 7: Evaluación del desempeño en el parámetro de Anhídrido sulfuroso total

9.1.4 pH

Parámetro	Valor asignado por consenso		
	Valor Unidad de pH	Dispersión (σ_{pt}) Unidad de pH	Incertidumbre U_{pt} Unidad de pH
pH	2,65508	0,02087501	0,03013048

Tabla 8. Asignación de pH

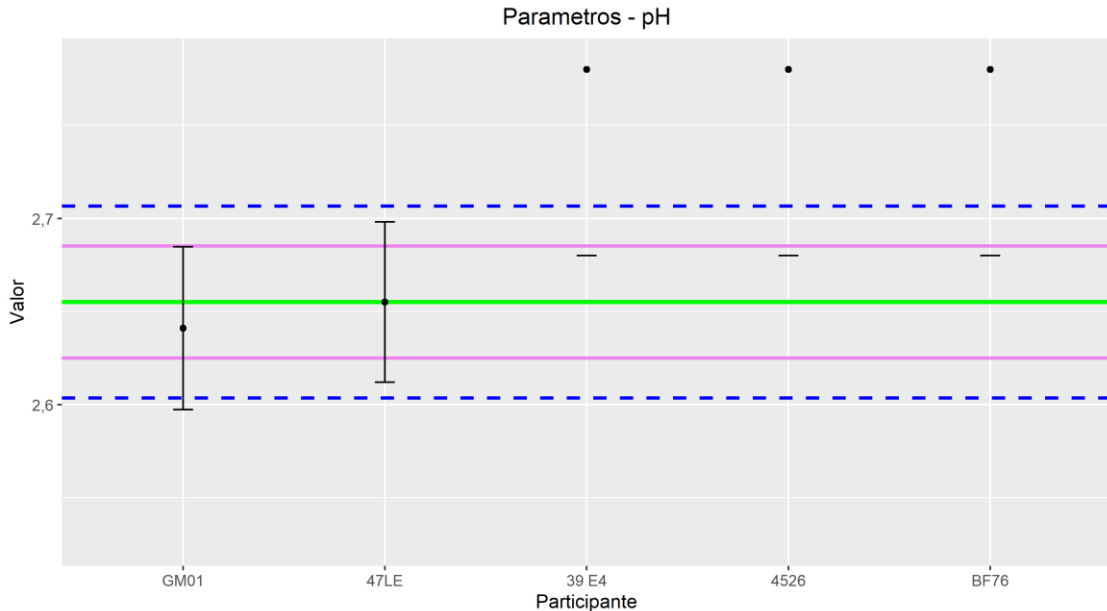



Gráfico 7. Valores reportados por los participantes (puntos negros) y valor asignado (línea verde).

En la siguiente figura se muestra la evaluación del desempeño de los participantes, de forma gráfica.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 13 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

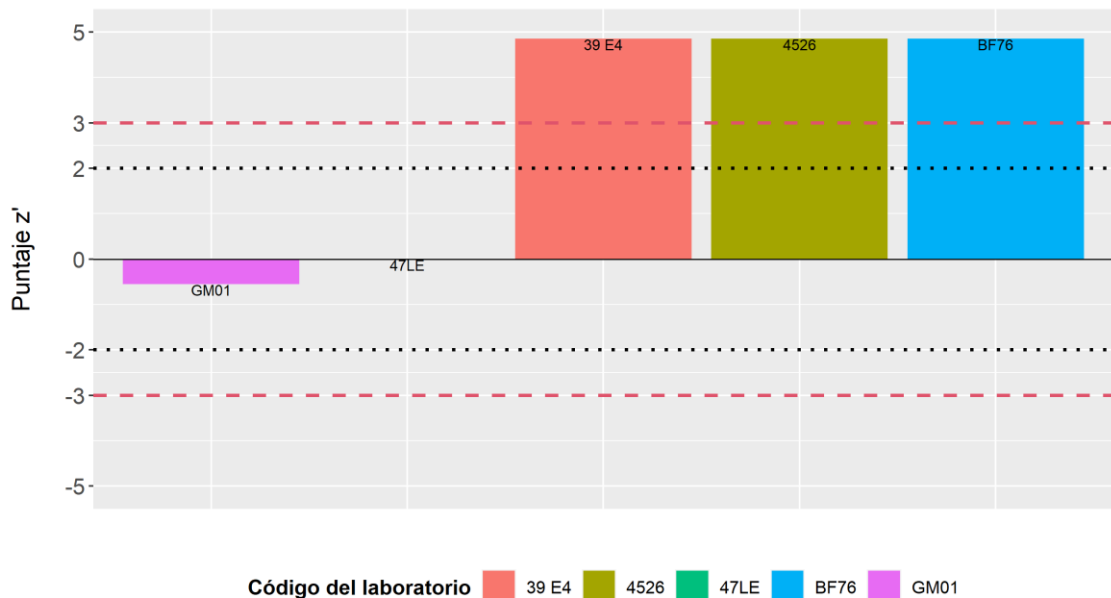


Gráfico 8: Puntaje z de los participantes en pH

En el siguiente cuadro se resume la información más relevante de la evaluación del desempeño de los participantes.


Participante	Resultado reportado, Unidad de pH	Puntaje z'	Resultado de evaluación
GM01	2,641	-0,55	Satisfactorio
47LE	2,655	0,00	Satisfactorio
BF76	2,780	4,85	Insatisfactorio
39 E4	2,780	4,85	Insatisfactorio
4526	2,780	4,85	Insatisfactorio

Tabla 9: Evaluación del desempeño en el parámetro de pH

9.1.5 Densidad

Parámetro	Valor asignado por consenso		
	Valor g/mL	Dispersión (σ_{pt}) g/mL	Incertidumbre U_{pt} g/mL
Densidad	0,955	0,007413	0,02139948

Tabla 10. Asignación de Densidad

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 14 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

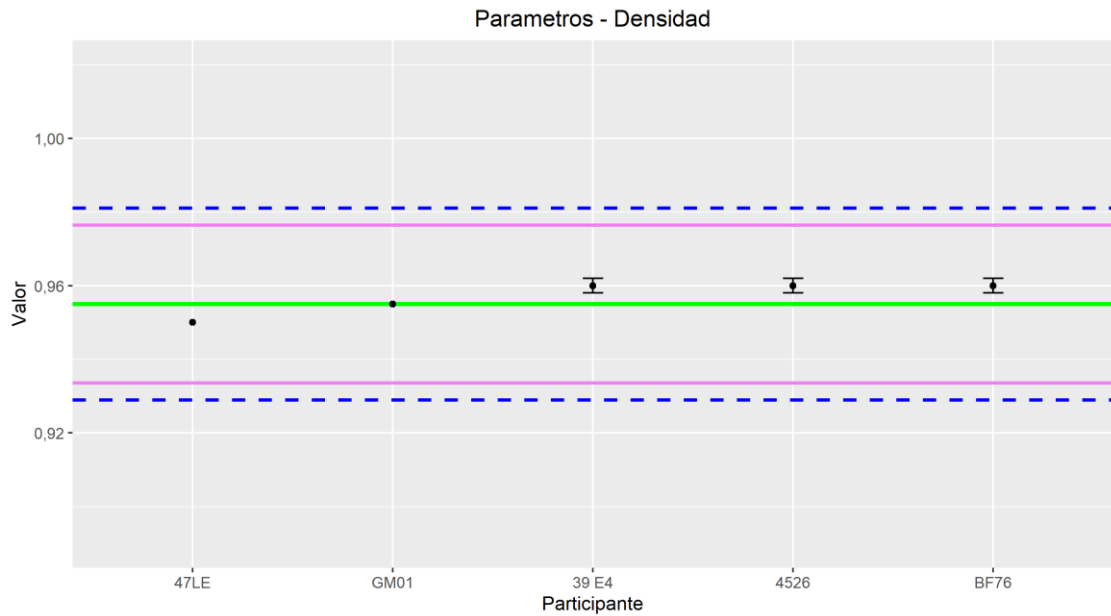


Gráfico 9. Valores reportados por los participantes (puntos negros) y valor asignado (línea verde).

En la siguiente figura se muestra la evaluación del desempeño de los participantes, de forma gráfica.

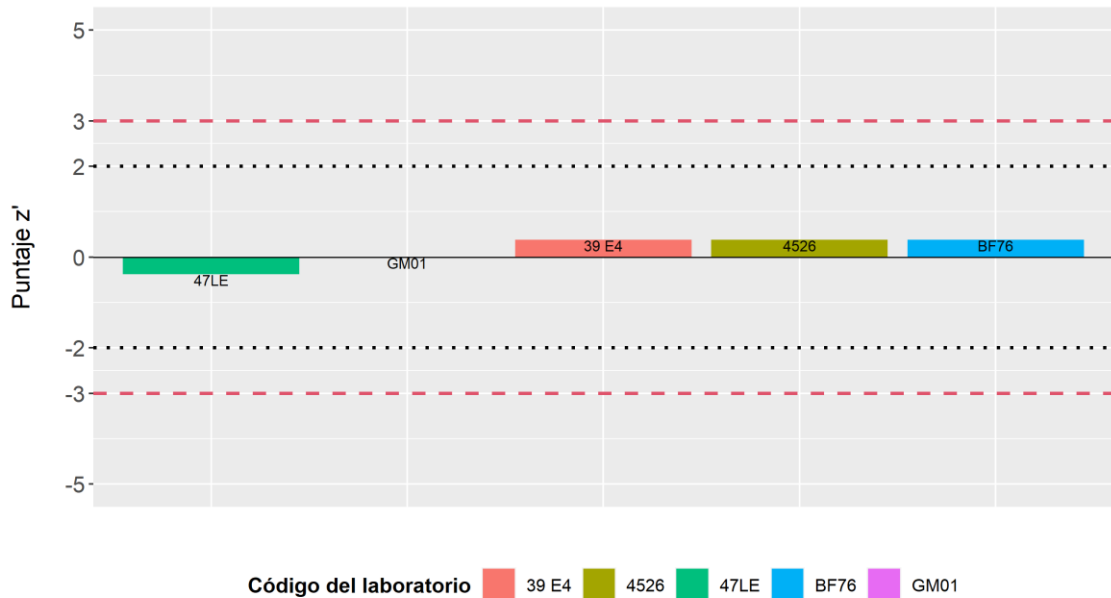



Gráfico 10: Puntaje z de los participantes en Densidad

En el siguiente cuadro se resume la información más relevante de la evaluación del desempeño de los participantes.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 15 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

Participante	Resultado reportado, g/mL	Puntaje z'	Resultado de evaluación
47LE	0,950	-0,38	Satisfactorio
GM01	0,955	0,00	Satisfactorio
BF76	0,960	0,38	Satisfactorio
39 E4	0,960	0,38	Satisfactorio
4526	0,960	0,38	Satisfactorio

Tabla 11: Evaluación del desempeño en el parámetro de Densidad

9.1.6 Metanol

Los resultados siguientes respecto al parámetro de metanol se presentan de manera informativa, ya que no se alcanzó la cantidad mínima necesaria de participantes de diversos laboratorios para llevar a cabo una adecuada evaluación del desempeño.

Participante	Resultado reportado, mg/L	Incertidumbre U_pt mg/L
BF76	296,4	-
39E4	296,4	-
4526	296,4	-


Tabla 12: Evaluación del desempeño en el parámetro de Metanol

10. LABORATORIOS PARTICIPANTES

En este ensayo de aptitud se registró la participación de 3 laboratorios de diferentes departamentos de Bolivia. Es importante resaltar que la numeración de la tabla N° 13 es solamente un indicativo del número de laboratorios participantes en el presente Ensayo, no está asociada a los códigos de participación de los laboratorios.

N°	INSTITUCIÓN	DEPARTAMENTO
1	Laboratorio Enológico del CEVITA	Tarija
2	CEANID - Universidad Juan Misael Saracho	Tarija
3	Laboratorio de Química Orgánica - IBMETRO	La Paz

Tabla 13. Participantes del Ensayo de Aptitud EQ-0164 Singani


DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 16 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

11. OBSERVACIONES GENERALES SOBRE EL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

- Todos los laboratorios participantes recogieron los ítems de ensayo y reportaron sus resultados en las fechas establecidas en el Protocolo, ningún laboratorio participante reportó algún inconveniente con el estado de los ítems de ensayo una vez que llegaron a sus instalaciones.
- No todos los participantes reportaron la incertidumbre estimada de sus mediciones, se recomienda a los participantes la implementación de la estimación de la incertidumbre de sus mediciones ya que la incertidumbre es un parámetro importante asociado al resultado de una medición, la cual caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser razonablemente atribuidos al mensurando.
- Se recomienda tener en cuenta las estimaciones de la incertidumbre y su correspondiente reporte en las mediciones finales. Como regla general, cuando la incertidumbre estimada es más pequeña que la incertidumbre del valor asignado (u_{pt}) o es mayor a dos veces la desviación estándar del ensayo de aptitud (σ_{pt}), entonces se recomienda al participante revisar la causa raíz de la subestimación o sobre-estimación de la incertidumbre estimada.

12. CONCLUSIONES

- Se utilizó el puntaje z o z' según corresponda, para la evaluación del desempeño, los cuales se calcularon según lo descrito en la sección 8 de este informe.
- No se evaluó el parámetro de metanol debido que no se alcanzó la cantidad mínima necesaria de participantes de diversos laboratorios para llevar a cabo una adecuada evaluación del desempeño.
- Se logró brindar a los participantes una herramienta para evaluar su desempeño y demostrar su competencia técnica para realizar los ensayos de parámetros fisicoquímicos y metales en agua de consumo contemplados en el presente ensayo de aptitud.
- El diseño estadístico y los criterios de evaluación utilizados por el IBMETRO como proveedor fueron adecuados para el propósito del ensayo de aptitud.
- Los participantes que presentan un desempeño insatisfactorio y cuestionable deben realizar un análisis crítico en la evaluación de sus resultados a fin identificar las posibles causas y tomar acciones correctivas según su sistema de calidad.
- Se recomienda, cuando sea posible, el uso de materiales de referencia certificados, uso de materiales de control de calidad, entre otros, según lo

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.01	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 17 de 17	Vigente desde: 2024-03-05	N° de Registro: 003/2024

recomendado en la norma ISO/IEC 17025 para el aseguramiento de la calidad de las mediciones.

- Se sugiere en todos los casos, la validación del método de ensayo, la implementación de un procedimiento de control interno de calidad, el control metrológico de los equipos.
- Se recomienda realizar una evaluación del sesgo de las mediciones con el fin de tomar acciones de mejora que puedan ayudar a corregir los errores sistemáticos asociados a una medición.
- Se recomienda la participación rutinaria en Rondas de Ensayos de Aptitud con el fin de demostrar su mejora o para demostrar la permanencia de su buen desempeño. La Unidad de Metrología Química y el Comité Científico Técnico agradecen el interés y la colaboración de los participantes en la realización de este Ensayo de Aptitud.

13. REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

ISO/IEC 17043:2023. "Conformity assessment – General requirements for the competence of proficiency testing providers".

ISO 13528:2022. "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons"

NB/ISO/IEC 17025:2018. "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración".

Thompson, M., Ellison, S. L., & Wood, R. (2006). The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 78(1), 145-196

Guía para la expresión de la incertidumbre de medida. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, OIML. Organización Internacional de Normalización, impresa en Suiza, ISBN 92-67-10188-9, primera edición, 1993. Corregida y reimpressa en 1995.

ISO 33405:2024. Reference materials – Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability.