

21 de Juny del 2021

Posada en marxa d'un mètode per l'anàlisi de pH

Aplicació a diferents matrius víniques i mostos.

TREBALL DE FINAL DE GRAU



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

ALUMNE: CLÀUDIA ROIG LLORENS
CENTRE: UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
FACULTAT DE QUÍMICA (TGN)
PROFESSOR: JAUME MASSONS BOSCH
CURS ACADÈMIC: 2020 - 2021

Índex de continguts

1. Resum	1
1.1 Abstract	1
2. Objectius	1
2.1 Objectius generals	1
2.2 Objectius específics	1
3. Introducció	2
3.1 Importància enològica del pH	2
3.1.1 Influència en el gust del vi	2
3.1.2 Influència en el color dels vins negres	2
3.1.3 Influència en la clarificació i l'estabilitat dels vins	3
3.1.1 Influència en l'estabilitat microbiològica dels vins	3
4. Antecedents	3
4.1 En què consisteix un sistema de gestió de la qualitat	3
4.2 Mètode de referència	4
4.2.1 Principi	4
4.2.2 Aparells	4
4.2.3 Reactius	4
4.2.4 Procediment	4
4.2.5 Expressió dels resultats	5
5. Fonaments	5
5.1 Què és el pH?	5
5.2 Equips de mesura del pH	5
5.2.1 Tira de paper de pH	5
5.2.2 pH-meter	6
5.3 Elèctrodes i funcionament	6
5.3.1 Elèctrode de vidre	6
5.3.2 Elèctrode de referència	7
5.4 Efectes de la temperatura	7
5.3.1 Sobre l'elèctrode	7
5.3.2 Sobre les solucions tampó	7
5.3.2 Sobre una determinada mostra	7

6. Part experimental	8
6.1 Validació d'un mètode analític	8
6.2 Introducció a la validació del mètode	8
6.3 Àmbit d'aplicació i interval de treball	8
6.4 Definicions	8
6.5 Principi del mètode	8
6.5.1 Funcionament del elèctrode de vidre	9
6.6 Reactius i material	10
6.6.1 Reactius	10
6.6.2 Materials	12
6.7 Instruments/Aparells	12
6.8 Preparació de la mostra	13
6.9 Procediment	13
6.9.1 Calibratge/ajust de l'equip	13
6.9.2 Controls diaris	14
6.9.3 Anàlisi de la mostra	14
6.9.4 Acceptació de resultats	14
6.10 Procediment	15
6.10.1 Incertesa	15
7. Resultats i discussió	16
7.1 Exercicis interlaboratori	16
7.1.1 Parells de valors dels diferents exercicis interlaboratoris	16
7.1.2 Càlculs realitzats per a calcular la incertesa	18
7.1.3 Valors individuals dels diferents exercicis interlaboratoris	19
7.2 Dades i paràmetres de validació	25
7.2.1 Dades recollides amb el CRISON	25
7.2.2 Representació gràfica dels resultats CRISON	26
7.2.3 Primers resultats obtinguts amb el CRISON	27
7.2.4 Dades recollides amb el FLASH	27
7.2.5 Representació gràfica dels resultats FLASH	28
7.2.3 Primers resultats obtinguts amb el FLASH	29
7.2.7 Observacions i solucions que s'han aplicat	29
7.2.8 Influència del calibratge	34
7.3 Resultats finals	35
8. Conclusions	37
9. Bibliografia	39
10. ANNEX	40

Llista de figures

Figura 1: Esquema de com s'organitza un sistema de gestió de la qualitat	3
Figura 2: Escala de pH	5
Figura 3: Elèctrode de vidre	6
Figura 4: Elèctrode de referència	7
Figura 5: Gràfic de la variació del pendent segons T	7
Figura 6: Expressió pH	8
Figura 7: Expressió activitat del hidrogen	8
Figura 8: Expressió de l'equació de Nerst	9
Figura 9: Representació de la membrana del elèctrode de vidre	9
Figura 10: Compact titrator amb mostrejador; : CRISON®	12
Figura 11: FLASH®- Titrador automàtic compacte	13
Figura 12: Descripció de les zones que té un gràfic de control.	20
Figura 13: Gràfic de control del diferents ex. interlaboratori en què s'ha presentat Reus	21
Figura 14: Gràfic de control del diferents ex. interlaboratori en què s'ha presentat Vilafranc..	21
Figura 15: Gràfic de control del diferents ex. interlaboratori en conjunt dels 2 laboratoris.	22
Figura 16: Gràfic de control del diferents ex. interlaboratori en un rang de pH de 2.95 a 3.30.	23
Figura 17: Gràfic de control del diferents ex. interlaboratori en un rang de pH de 3.30 a 3.61	24
Figura 18: Gràfic de control del diferents ex. interlaboratori en un rang de pH de 3.61 a 4.50	24
Figura 19: Gràfica de les dades del MRC RM001 amb el CRISON	27
Figura 20: Gràfica de les dades del MRC RM004 amb el CRISON	27
Figura 21: Gràfica de les dades del MRC RM007 amb el CRISON	27
Figura 22: Gràfica de les dades del MRC RM008 amb el CRISON	27
Figura 23: Gràfica de les dades del MRC RM016 amb el CRISON	28
Figura 24: Gràfica de les dades del MRC RM032 amb el CRISON	28
Figura 25: Gràfica de les dades del MRC RM001 amb el FLASH	29
Figura 26: Gràfica de les dades del MRC RM004 amb el FLASH	29
Figura 27: Gràfica de les dades del MRC RM007 amb el FLASH	29
Figura 28: Gràfica de les dades del MRC RM008 amb el FLASH	29
Figura 29: Gràfica de les dades del MRC RM016 amb el FLASH	30
Figura 30: Gràfica de les dades del MRC RM032 amb el FLASH	30

Llista de taules

Taula 1: Complementes del pH-metre.....	6
Taula 2: Dades exercicis interlaboratori. Parell de valors.....	17
Taula 3: Resultats dels paràmetres de validació. Parell de valors	18
Taula 4: Resultats de les diferents incerteses obtingudes	19
Taula 5: Dades recollides dels MRC RM001, RM004 i RM007 amb el CRISON	26
Taula 6: Dades recollides dels MRC RM008, RM016 i RM032 amb el CRISON	27
Taula 7: Primers resultats dels MRC amb el CRISON	28
Taula 8: Dades recollides dels MRC RM001, RM004 i RM007 amb el FLASH	28
Taula 9: Dades recollides dels MRC RM008, RM016 i RM032 amb el FLASH	29
Taula 10: Primers resultats dels MRC el FLASH	30
Taula 11: Comparació dels resultats obtinguts entre els 2 equips després de canviar els MRC	32
Taula 12: Comparació dels resultats obtinguts entre els 2 equips de mostres de rutina	32
Taula 13: Resultats obtinguts després d'aplicar els canvis.	32
Taula 14: Resultats dels diferents calibratges amb el FLASH usant buffers de pH3 i pH7	34
Taula 15: Comparació dels diferents calibratges	34
Taula 16: Resultats finals dels MRC amb el CRISON	35

1. RESUM

El treball tracta de la posada en marxa i validació d'un mètode analític, en concret el pH. Cada vegada se li dóna més importància a aquest paràmetre en enologia a causa de l'efecte tan important que té en les begudes derivades del raïm.

El treball el podem dividir en 3 parts. Una petita introducció que explica la importància d'aquest paràmetre, el mètode que s'ha seguit, que és un mètode oficial de la OiV i una breu explicació sobre què és aquest paràmetre i tot el relacionat amb ell (elèctrodes, equips, de que depèn...) En la part experimental s'explica les adaptacions que se li han fet per poder-lo aplicar al nostre laboratori (calibratge, controls, mostres de rutina...) a més a més de el material utilitzat i finalment una última part en la que hi apareixen els resultats obtinguts tant dels diferents MRC utilitzats i del exercicis d'intercomparació presentats juntament amb els càlculs de la incertesa i les conclusions.

1.1 Abstract

This paper deals with the implementation and validation of an analytical method, in particular pH. This parameter is becoming more important in oenology due to the important effect that it has on drinks derived from grapes.

This TFG can be divided into 3 parts, a short introduction that explains the importance of these parameters, the method that has been followed (an official method of the OiV) and a brief explanation of what this parameter is and everything related to it (electrodes, equipment, what it depends on ...) The experimental part explains the adaptations that have been made to be able to apply it to our laboratory (calibration, controls, routine samples ...) in addition of the material used, and finally a last part in which appear the results obtained so much of the different MRC used and of the exercise of Intercomparison presented together with the calculations of the uncertainty and the conclusions.

2. OBJECTIUS

2.1 Generals

Posada en marxa i validació d'un mètode analític per a la determinació de pH en vins i mostos seguint la normativa ISO/IEC 17025:2017.

Comparació del mateix mètode analític amb diferents aparells.

2.2 Específics

Aplicar el mètode a diferents mostres amb diferents matrius víniques (vins rosats, negres i blancs).

Realitzar el calibratge del pH-metre utilitzant solucions tampons i mitjançant un instrument de calibratge, en el nostre cas es tracten del *CRISON compact titrator* i del *Stereoglass FLASH automatic titrador*.

Avaluació de la repetibilitat de les mesures i la reproductibilitat a l'hora de comparar mètodes a més a més de l'exactitud i la precisió de cada aparell. Tant en materials de referència certificats, com en la participació de diferents exercicis intercomparatius des de l'any 2017 fins el dia d'avui. Finalment avaluar la incertesa de la mesura del pH en vins i mostos de tots els factors que influeixen en la mesura.

3. INTRODUCCIÓ

L'Institut Català de la Vinya i el Vi (INCAVI) forma part d'una de les infraestructures de la Generalitat de Catalunya més especialitzades en viticultura. Disposa de dos laboratoris, un a Vilafranca del Penedès (Barcelona) i un altre de més petit a la ciutat de Reus (Tarragona), els quals ofereixen serveis d'anàlisi de vins. Tot i que a l'hora de tractar temes de qualitat davant d'una acreditació actuen conjuntament com si fossin un únic laboratori.

Són dos laboratoris que estan acreditats per l'ENAC per la ISO/IEC 17025:2017, per tant segueixen un sistema de qualitat a l'hora d'elaborar les seves anàlisis i de donar els resultats. A més a més, tenen el seu propi celler i una zona amb vinyes cap a Falset, per a poder realitzar la part de recerca.

Es fan diferents anàlisis fisicoquímiques, microbiològiques i biotecnològiques, de sòls, foliars i sensorials en productes derivats del raïm.

3.1 Importància enològica del pH¹

3.1.1 Influència en el gust del vi

L'etanol li dona un gust dolç al vi, per tant per contrarestar aquest punt es juga amb l'acidesa i els polifenols. Aquest sabor àcid el dona tant l'acidesa com el pH, ja que cada àcid contribueix a l'hora en què intervenen els ions H⁺, per tant podem dir que cada àcid li dona el seu propi gust al vi. Tot i que el pH no explica del tot el sabor àcid dels vins.

Per exemple un vi negre no pot contenir el mateix nivell d'acidesa que un de blanc, ja que el gust amarg dels seus tanins (responsables d'aquesta coloració més fosca) se suma al dels seus àcids.

S'ha vist que un increment en el pH redueix la sensació d'astringència dels vins negres. El sabor d'astringència dels polifenols augmenta significativament amb els àcids. Un vi negre aguanta millor l'acidesa si té un contingut més alt d'alcohol. Un alt contingut en tanins només és acceptable amb un baix grau alcohòlic.

El pH de vins negres ronda els 3,45 – 3,55, però donat l'increment del contingut mitjà de polifenols i en especial de tanins, s'acostuma a trobar un pH 3,60 – 3,65. Aquest pH intervé en els equilibris dels polifenols.

En canvi, en vins blancs la falta de polifenols fa que el tast no sigui tan sensible a l'acidesa en general i al pH en particular. La complexitat de relacions que poden existir entre el tast i el pH impedeix definir un pH ideal per al vi.

3.1.2 Influència en el color dels vins negres i en fenòmens oxidatius correlacionats amb ell mateix

El color dels vins tints depèn de la seva concentració d'antocians i de combinacions de tanins-antocians. Els antocians es comporten com a àcids dèbils, el qual el seu color varia de l'incolore al blau cap al vermell en funció de l'acidesa del medi.

Contra més alt és el pH la coloració del vi, passa de ser d'un color vermell-blavós a una tonalitat groga-ataronjada. L'augment del pH afavoreix el pas dels parells redox de polifenols a la seva forma oxidada. La velocitat d'evolució o d'envelliment d'un vi s'accelera quan es dona un augment del pH.

3.1.3 Influència del pH en la clarificació i l'estabilitat dels vins

La clarificació principalment en vins blancs resulta ser més costosa i amb més possibilitats de patir una sobre clarificació, contra més baix és el pH. Les precipitacions fèrriques i cúpriques depenen del pH del mateix vi. Una disminució del pH per sobre de 3,3 unitats afavoreix la solubilització d'aquests compostos responsables del trencament fosfat-fèrric.

S'observa que una pujada del pH per damunt de 3,7 unitats pot afavorir el manteniment en solució dels cations de Fe^{3+} i de Cu^{2+} , es sap que aquests dos elements actuen com a catalitzadors que afavoreixen l'evolució oxidativa en els vins blancs.

Una baixada de temperatura provoca una precipitació de l'hidrogen tartrat, i per això es dona una disminució de l'acidesa total amb un pH al voltant de 3,6, en vins blancs el que es dona és una disminució del pH, en canvi en vins negres es dona una elevació d'aquest.

L'increment del pH després de la fermentació malolàctica sovint es deu a la precipitació de l'hidrogen tartrat.

3.1.4 Influència del pH en l'estabilitat microbiològica dels vins

L'aparició de microorganismes està condicionada pel pH del medi. Aquest pH òptim per a evitar la proliferació de microorganisme se l'anomena pH d'inhibició. Ens trobem vins amb un pH al voltant de 3,5 el qual pot donar lloc al desenvolupament de gèrmens, i amb un pH superior a 3,8 afavorim el creixement de les bacteris làctics i de llevats.

Com se sap el diòxid de sofre també té propietats antisèptiques en el vi i es veu afectat pel pH, ja que per damunt d'un pH de 3,85 l'eficàcia antisèptica del diòxid de sofre es redueix considerablement o inclús pot desaparèixer.

4. ANTECEDENTS

4.1 En què consisteix un sistema de gestió de la qualitat²

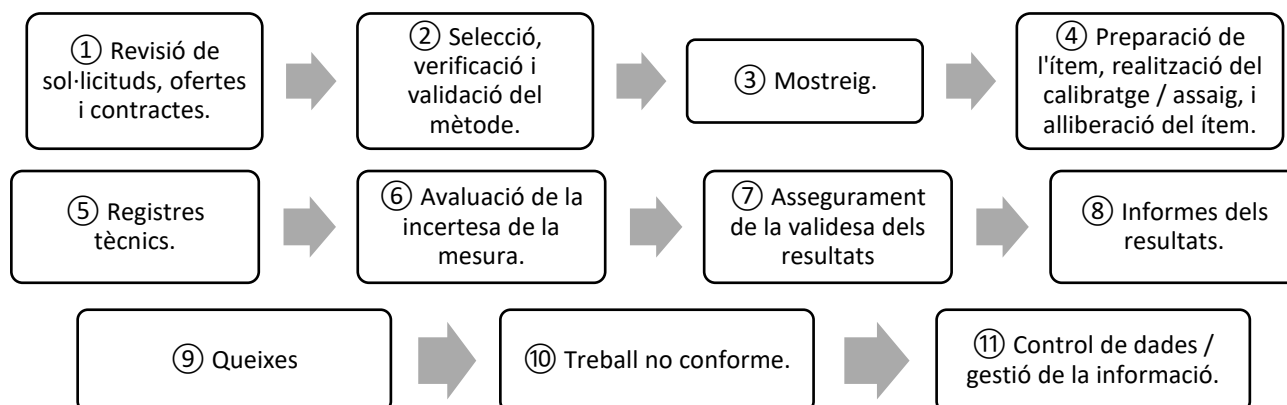


Figura 1: Esquema de com s'organitza un sistema de gestió de la qualitat

4.2 Mètode de referència^{3,4}

El mètode que seguirem per a la validació del mètode, és un mètode de referència descrit per la OIV, es tracta d'una organització internacional de la vinya i el vi de caràcter científic i tècnic on treballen temes relacionats amb begudes fetes a partir del raïm (vins, mostos i productes derivats)

Aquest mètode ens diu que:

4.2.1 Principi

Es mesura la diferència de potencial entre els dos elèctrodes submergits en el líquid. Un d'aquests dos elèctrodes té un potencial que és funció del pH, mentre que l'altre té un potencial fix i conegut anomenat elèctrode de referència.

4.2.2 Aparell

a) *Mesurador de pH:*

Calibrat en unitats de l'escala de pH i que permet realitzar mesures a almenys ± 0.01 unitats de pH.

b) *Elèctrodes:*

- Elèctrode de vidre: Mantingut en aigua destil·lada.
- Elèctrode de referència de clorur potassi (KCl 3M) saturat en calomelans: Mantingut en una solució de clorur de potassi.
- O un elèctrode combinat: Mantingut en aigua destil·lada.

4.2.3 Reactius

- *Solució tampó:*

- Solució saturada d'hidrogentartrat de potassi
- Solució de hidrogenftalat de potassi
- Solucions que contenen: Di-hidrogen fosfat de potassi KH_2PO_4 Hidrogen di-potassi fosfat K_2HPO_4 Aigua H_2O Aquestes solucions les podem emmagatzemar durant dos mesos.

4.2.4 Procediment

4.2.4.1 *Preparació de l'aparell*

La posada a zero de l'aparell es porta a terme abans de realitzar qualsevol mesura, d'acord amb les instruccions proporcionades per l'aparell a utilitzar.

4.2.4.2 *Calibratge del mesurador de pH*

El mesurador de pH ha de calibrar-se a 20°C utilitzant solucions tampó estàndards connectades al SI. Els valors de pH seleccionats han d'abastar el rang de valors que es puguin trobar en mostos i vins.

Si el mesurador de pH utilitzat no és compatible amb el calibratge a valors suficientment baixos, es pot utilitzar una verificació amb una solució tampó estàndard vinculada al SI i que tingui un valor de pH proper als valors trobats en mostos i vins.

4.2.4.3 Determinació

Submergir l'elèctrode en la mostra a analitzar, la temperatura de la qual ha d'estar entre 20 °C i 25 °C i el més proper possible als 25 °C. Llegeix el valor de pH directament en l'escala. Realitza almenys dues determinacions sobre la mateixa mostra.

El resultat final es pren com la mitjana aritmètica de les dues determinacions.

4.2.5. Expressió dels resultats

El pH en mostos i vins s'expressa amb dues xifres decimals.

Tot i que seguim un mètode ja descrit, se li han aplicat alguns canvis que es descriuran a l'apartat 6 per tal de poder adaptar-lo al nostre laboratori i demostrar que funciona igualment.

5. FONAMENTS

5.1 Què és el pH⁵?

El pH és la convenient mesura de l'acidesa/alcalinitat d'una solució aquosa a una temperatura específica, normalment estarà entre 20 °C i 25 °C. Es mesura a partir d'una escala contínua que va des del 0 fins al 14.

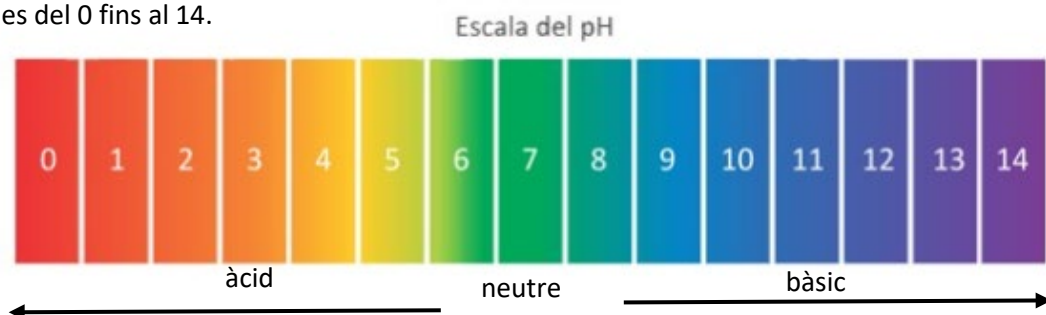


Figura2: Escala del pH

El pH dels vins es troba generalment entre el pH dels vinagres (~ de 3) i el pH del suc de tomàquet (~ de 4), tot i que també se'n poden trobar per sobre i per sota d'aquests valors, però en menor quantitat.

La mesura del pH es pot dur a terme amb mostres més complexes com són olis, menjars, emulsions, proteïnes, solucions no aquoses... En un laboratori químic s'acostuma a utilitzar un pH-metre electrònic per dur a terme la mesura.

5.2 Equips de mesura del pH^{6,7}

5.2.1 Tira de paper de pH

L'ús de papers de pH proporciona una aproximació més senzilla, ràpida i econòmica per mesurar el pH en líquids. Es tracten d'unes tires de paper absorbent impregnades per varis compostos indicadors que són colorants orgànics. Realitzar aquest tipus de mesura d'aquesta manera té una precisió de 0,3 a 1 depenent del paper seleccionat. El paper només s'utilitza per dur a terme anàlisis semi quantitius.

5.2.2 pH-meter electrònic

El pH-metre és usat en aplicacions més crítiques on la precisió és un objectiu i requisit de la mesura. Aquests aparells aparentment són fàcils d'utilitzar i permeten realitzar una lectura directa del pH de la solució. Per a obtenir bons resultats, és important que totes les mesures de pH es realitzin de manera lògica i conscient, prestant molta atenció als procediments experimentals.

El potencial d'un elèctrode submergit en la mostra es mesura respecte a un elèctrode de referència (que també el trobem en contacte amb la solució mostra).

La resposta de l'elèctrode de referència és independent a la concentració de ions d'hidrogen. Els mesuradors de pH donen una lectura directa del pH a través d'una agulla en moviment i d'una escala graduada o una pantalla digital. Els aparells que habitualment hi ha en un laboratori donen lectures de 0,1 o 0,01 unitats de pH.

Control	Funció
Solucions buffer	Ajusten la lectura per mostrar el pH de la solució tampó estàndard que s'està mesurant per a calibrar el pH - meter.
Temperatura	Les mesures de pH depenen de la temperatura a la qual es trobi la solució que s'està mesurant. Molts aparells tenen incorporat un termòmetre i ajusta la lectura que hi té lloc amb la temperatura, per tant d'aquesta manera ens assegurem que la mesura no es vegi afectada per les fluctuacions de temperatura.
Pendent	Ajusta la lectura del pH – meter d'una segona solució tampó. No requereix un gran ajust, ans el contrari si ho fes significaria que l'elèctrode no funciona correctament.

Taula1: Complementos del pH-metre

5.3 Elèctrodes i funcionament

Per a poder realitzar la mesura del pH necessitem utilitzar dos tipus d'elèctrodes diferents que seran el de mesura i el de referència, tot i que també podem tenir els dos en un com és el cas de l'elèctrode combinat. Fins ara l'elèctrode més utilitzat per a realitzar les mesures és el de vidre.

5.3.1 Elèctrode de vidre

L'elèctrode de vidre és considerat un dels elements més fonamentals per poder dur a terme la mesura de pH, es pot dir que és un dels més versàtils i amb més precisió. S'ha vist que el vidre mostrava una certa sensibilitat quan es donaven variacions en el pH. Aquesta superfície de vidre funciona com un intercanviador de ions cap a les dues bandes del vidre, és a dir intercanviant ions des de dins la mitja cel·la, però també cap a fora que és on hi ha la solució a analitzar.

Entre les dues cares de la paret de vidre s'estableix un potencial conegut com el potencial d'asimetria, que pel general acostuma a ser un valor pràcticament constant i que s'inclou dins del potencial estàndard de l'elèctrode. Els ions intercanviats en el vidre, principalment, són ions d'hidrogen, però també hi ha un petit intercanvi de cations comuns com ho són el Na⁺ i el K⁺.

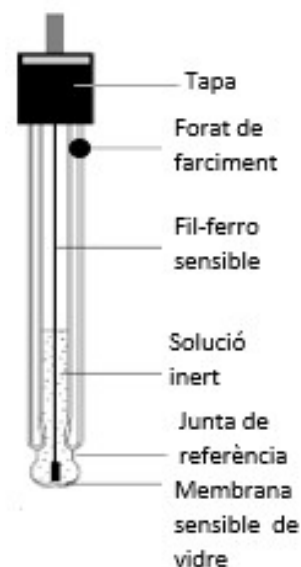


Figura3: Elèctrode de vidre

5.3.2 Elèctrode de referència

Que ha de tenir per a ser un bon elèctrode de referència? Una de les característiques principals que ha de tenir és que no sigui polaritzable, és a dir, que el seu potencial no es vegi alterat a conseqüència d'un canvi en la interfase. Per tant, necessitem que tingui un potencial que perduri constant, independentment cap a quina banda es desplaça la reacció.

La seva funció és proporcionar un potencial fix al sistema de referència i comunicar aquest potencial amb la mostra a mesurar a través del diafragma de l'elèctrode. Els electròlits de referència no han d'interaccionar amb la mostra ni amb l'element de referència.

Segons la utilitat de l'elèctrode, apareixen problemes relacionats amb l'electròlit. Problemes químics (reacciona amb la mostra) i físics (consum elevat a causa de la pressió, a la temperatura...) d'aquí l'existència de diferents dissolucions. L'electròlit de referència s'utilitza també per a reomplir el caputxó protector de la membrana.



Figura4: Elèctrode de referència

El temps de resposta i la precisió d'un elèctrode depèn de diferents factors. La mesura a valors de pH i temperatures extremes o de baixa conductivitat poden portar més temps que les de les solucions aquoses a temperatura ambient o d'un pH neutre.

La precisió de les lectures de pH dependrà del manteniment continuu de l'elèctrode, com així també les condicions de temperatura experimental, solucions tampó fresques amb el mateix estat de les mostres. Un elèctrode de pH es caracteritza pel seu punt 0 i el seu pendent i un calibratge de dos punts elegits per una major precisió.

5.4 Efectes de la temperatura en la mesura del pH⁸

5.4.1 Sobre l'elèctrode

El pendent de l'elèctrode varia amb la temperatura de forma coneguda segons la llei de Nernst.

La majoria dels pH-metres compensen automàticament aquest efecte anomenat *compensació automàtica de la temperatura*. Per a poder fer això cal conèixer la temperatura exacta de la mostra. Per aquesta raó molts equips, al mateix mostrejador on va col·locat l'elèctrode, ja porten també una sonda de temperatura.

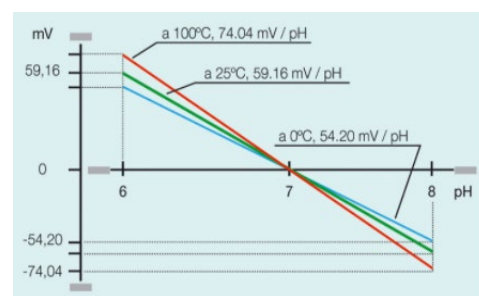


Figura5: Gràfic de la variació del pendent segons T

5.4.2 Sobre les solucions tampó

Cada dissolució té un comportament específic davant la temperatura. En el cas del CRISON té memoritzat la taula amb els valors de pH de les diferents dissolucions tampó a diferents temperatures, per a poder realitzar un correcte calibratge a qualsevol temperatura.

5.2.3 Sobre una determinada mostra

Cada producte varia d'una manera diferent el seu pH amb la temperatura i per tant el mateix aparell no pot compensar aquesta variació. D'aquí la necessitat d'expressar sempre junts els valors de pH i la temperatura a la qual s'ha dut a terme la mesura.

6. PART EXPERIMENTAL

Un dels objectius del treball és la validació del mètode de pH, és a dir, demostrar que el mètode utilitzat i els resultats obtinguts són traçables i correctes. Per tant primer que tot, un cop se sàpiga quin mètode s'aplicarà, el que s'ha de fer és la redacció d'un PNT (Procediment normalitzat de treball) i del IE (Instruccions d'equip) que consisteix en descriure el procediment de rutina que es durà a terme de manera escrita perquè tothom sàpiga com realitzar aquell procés determinat.

L'objectiu de l'elaboració d'un PNT consisteix a facilitar el treball en un laboratori, ja que ajuda a tenir una millor organització i planificació. A més a més, ajuden a formar el nou personal. Per tant, és una eina que ens ajuda a assegurar la qualitat del nostre laboratori i de la feina realitzada. La normativa que segueixen els laboratoris d'anàlisi i calibratge per a aconseguir un sistema de qualitat és la ISO/IEC 17025:2017.

A continuació es detallarà el mètode que s'ha aplicat i s'explicaran les modificacions que s'hi ha aplicat per a poder-lo executar al nostre laboratori.

6.1 Validació d'un mètode analític

En un procés de validació s'hi ha d'incloure procediments pel mostreig, per a la manipulació, pel transport o calibratge de les mostres.

6.2 Introducció a la validació del mètode

La determinació del pH en mostos i vins és una mesura complementària a la de l'acidesa total, ja que ens permet mesurar la força dels àcids que hi conté.

6.3 Àmbit d'aplicació i interval de treball

Aquesta determinació quantitativa és aplicable en productes derivats del raïm com **most, vi, vi de licor i vi escumós**. El pH usual d'un vi pot variar entre 2,7 i 3,8 depenent de si es tracta d'un vi blanc o negre, encara que sempre se'n poden trobar que tenen un valor per sobre o per sota. Aleshores fixem que el nostre interval de treball serà **entre 2 i 5 unitats de pH en vins i mosts**, ja que d'aquesta manera s'intenta cobrir totes les varietats.

L'interval que s'ha estudiat des d'un principi comprèn de 2,83 fins a 3,79.

6.4 Definicions

Per definició el pH és el logaritme negatiu de la concentració de ions d'hidrogen: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$

L'estabilitat d'un vi, la fermentació malolàctica, el seu gust àcid, el color, el potencial redox i la relació de diòxid de sofre lliure i total estan estretament relacionats amb el pH dels vins.

6.5 Principi del mètode⁵

El valor de pH que ens dona una solució és la mesura de l'activitat del ió d'hidrogen (a_{H^+}). S'expressa com el logaritme amb base 10 seguint la següent equació:

$$\text{pH} = \log_{10} \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$$

Figura6: Expressió pH

L'activitat de les espècies es mesura tenint en compte la concentració efectiva o disponible. I s'expressa amb la següent fórmula:

$$a_{\text{H}^+} = \gamma \times C_{\text{H}^+}$$

Figura7: Expressió activitat del hidrogen.

El pH normalment es determina mitjançant una mesura electroquímica en la qual es mesura el potencial de l'elèctrode de pH submergit en la mostra. Aquest elèctrode respon quantitativament i específicament als ions d'hidrogen respecte a altres ions positius que es puguin trobar a la solució. El potencial de l'elèctrode pH és mesurat respecte a un segon elèctrode anomenat elèctrode de referència que també està en contacte amb la solució que analitzem.

La seva mesura es realitza per potenciometria, mitjançant un pH-metre. Aquest aparell consisteix en un voltímetre d'alta impedància que mesura la diferència de potencial, en mV (voltatge), generada entre l'interior de l'elèctrode de pH i l'elèctrode de referència que està en contacte amb la mostra analitzada.

Elèctrode de pH / solució de prova per mesurar // elèctrode de referència.

Aquest potencial el podem calcular gràcies a l'equació de Nerst:

$$E = E_0 + \frac{2.3RT}{nF} + \log A_H$$

Figura8: Expressió de l'equació de Nerst

La mesura del pH en una matriu líquida es basa en la diferència de potencial entre dos elèctrodes immersos en el líquid sotmès a l'assaig.

Un d'aquests dos elèctrodes té un potencial que va en funció del pH del medi, mentre que l'altre té un potencial fix i conegut, aquest constitueix l'elèctrode de referència.

6.5.1 Funcionament de l'elèctrode de vidre⁹

Es desenvolupa una capa de gel al voltant de la membrana de vidre sensible al pH quan l'elèctrode entra en contacte amb la solució. Aquesta capa de gel també sorgeix a l'interior de la membrana de vidre que està amb contacte amb la solució tampó.

Els ions d'hidrogen es difonen fora de la capa de gel o n'entren més segons el valor del pH de la solució mesurada. En el cas d'una solució alcalina, els ions H^+ es difonen i la càrrega negativa s'estableix a la cara exterior de la capa de gel, ja que l'elèctrode de vidre té un tampó intern amb un valor de pH constant, el potencial de la superfície interna de la membrana també és constant durant la mesura.

El potencial de membrana total és el resultat de la diferència entre la càrrega interior i l'exterior.

$$E = E_0 - S \cdot (pH_a - pH_i) \quad \text{on } S = \frac{2.3RT}{nF}$$

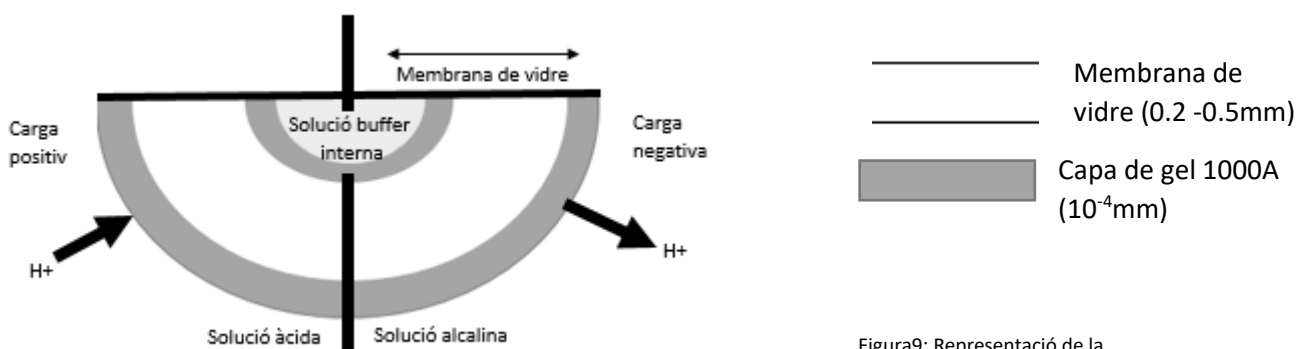


Figura9: Representació de la membrana del elèctrode de vidre

El resultat d'aquesta equació és el d'una recta de pendent negativa on el potencial és la variable dependent (Y) i el pH és la variable independent (X), sent la S el pendent de la recta. Segons l'equació de NERST, el pendent teòric a 25 °C és de 59,16 mV/unitats de pH (en un cas ideal).

6.6 Reactius i Material

6.6.1 Reactius

6.6.1.1 Solució de KCl 3 M

Solució preparada de la casa CRISON. Tipus de solució electrolítica → Crisolyt.

6.6.1.2 Solució tampó certificada de pH 4,0

LOT	Referència	Data de fabricació	Data de caducitat	Valor de pH	Incertesa
200027	RM005-45	28/01/2020	01/2022	4,01	± 0,02

Composició: 11.768 g d'àcid cítric, 6 mL d'hidròxid de sodi 50% sol. w/w, 3.96 mL d'àcid clorhídric al 35% i 5 mL d'estabilitzant tot en 1L d'aigua

6.6.1.3 Solució tampó certificada de pH 7,0

LOT	Referència	Data de fabricació	Data de caducitat	Valor de pH	Incertesa
200028	RM006-53	01/02/2021	02/2023	7,00	± 0,02

Composició: 3.522 g de dihidrogenfosfat de potassi, 14.020 g d'hidrogen fosfat de disodi 12-hidratat, i 5 mL d'estabilitzant tot en 1L d'aigua.

6.6.1.4 Solució tampó certificada de pH 3,0

LOT	Referència	Data de fabricació	Data de caducitat	Valor de pH	Incertesa
210057	RM033-4	17/03/2021	03/2023	3,00	± 0,02

Composició: 9.099 g d'àcid cítric, 4.63 mL d'hidròxid de sodi 50% sol. w/w, 5.043 mL d'àcid clorhídric al 35% i 5 mL d'estabilitzant tot en 1L d'aigua.

6.6.1.5 Solució tampó certificada de pH 2,0

LOT	Referència	Data de fabricació	Data de caducitat	Valor de pH	Incertesa
0001939959	RM034-3	01/03/2021	11/2026	2,00	± 0,01

Composició: 6.430 g d'àcid cítric, 3.26 mL d'hidròxid de sodi 50% sol. w/w, 6.126 mL d'àcid clorhídric al 35% i 5 mL d'estabilitzant tot en 1L d'aigua.

6.6.1.6 *Patrón de Referencia vino blanco. Centre enologique de Bourgogne. Laboratoire d'analyses et de conseils.*

LOT	Referència	Data de fabricació	Data de caducitat	Valor de pH	Incertesa
Nº1 Lot2019	RM001-29	10/2019	12/2022	3.79	± 0.01

6.6.1.7 *Patrón de Referencia vino blanco. Centre enologique de Bourgogne. Laboratoire d'analyses et de conseils.*

LOT	Referència	Data de fabricació	Data de caducitat	Valor de pH	Incertesa
Nº4 Lot2019	RM004-29	09/2019	12/2022	2.83	± 0.01

6.6.1.8 *Patrón de Referencia vino blanco. Subdirección Gral. De Laboratorios Agroalimentarios, o altre de qualitat similar*

LOT	Referència	Data de fabricació	Data de caducitat	Valor de pH	Incertesa
Lot2020	RM007-97	01/08/2020	31/12/2022	3.30	± 0.01

6.6.1.9 *Patrón de Referencia vino tinto. Subdirección Gral. De Laboratorios Agroalimentarios, o altre de qualitat similar*

LOT	Referència	Data de fabricació	Data de caducitat	Valor de pH	Incertesa
Lot2020	RM008-94	01/08/2020	31/12/2021	3.61	± 0.01

Aquests materials de referència estan acreditats com unes substàncies de referència en anàlisis enològiques. Es tracten d'uns vins estabilitzats amb azida sòdica perquè les seves propietats certificades es conservin. Se li han fet també una anàlisi d'homogeneïtat i estabilitat que han resultat ser satisfactoris. Tots els límits d'incertesa calculats estan fixats per a un nivell de significació del 95%. Per a una bona conservació es recomana mantenir-lo a una temperatura de 8 °C a la nevera. Aquesta substància no és apte per al consum.

6.6.1.10 *Patrón de Referencia vino rosado. Subdirección Gral. De Laboratorios Agroalimentarios, o altre de qualitat similar*

LOT	Referència	Data de fabricació	Data de caducitat	Valor de pH	Incertesa
V2007655	RM016-84	02/12/2020	11/21	3.10	X

Aquest vi, es tracta d'un vi estabilitzat, homogeneïtzat i embotellat seguint les bones pràctiques de producció (BBP). Ens diuen que aquest producte l'hem d'emmagatzemar a una temperatura entre 5°C i 25°. La seva aplicació és per a calibrar o ajustar instruments de mesura, per a validar mètodes d'anàlisi i per a realitzar controls de qualitat interns de mesura.

6.6.1.11 *Patrón de Referencia vino blanco. Subdirección Gral. De Laboratorios Agroalimentarios, o altre de qualitat similar*

LOT	Referència	Data de caducitat	Límit d'acceptació	Valor de pH	Incertesa
1004011	RM032-5	10/21	2.85 – 3.04	2.95	± 0.02

Es tracta d'un vi estabilitzat on aquesta estabilitat és controlada periòdicament. Està preparat pel departament de I+D de GAB Sistemàtica Analítica S.L. d'acord amb les tècniques i processos utilitzats en enologia. És un producte que garanteix la seva homogeneïtat, se n'ha fet un control de 4 de 100 ampolles a intervals regulats durant l'envasat.

Es recomana la seva conservació a una temperatura d'entre 10 °C i 27 °C. El valor obtingut es determina a partir d'una sèrie de càlculs estadístics obtinguts de diferents assajos en diferents laboratoris enològics d'Espanya Portugal i França. El límit d'acceptació correspon a la variació màxima admissible.

El seu ús va destinat al calibratge, ajust i comparació d'instruments de mesura, pel control de qualitat, per aproximar la incertesa i la verificació d'instruments i resultats.

6.6.1.12 *Aigua destil·lada o desionitzada*

6.6.2 Material

6.6.2.1 *Envasos de mostra amb tapa tipus "anaclín"*

6.6.2.2 *Vasos de mostra adaptats al mostrejador*

6.6.2.3 *Imant*

6.6.2.4 *Agitador*

6.7 Instruments / Aparells

Equip 1: CRISON

- Nom: Compact titrator amb mostrejador.
- Marca: CRISON®
- Model: Compact D + Sampler 15
- Codi d'identificació: RE-029
- Número de sèrie: 35201 + 35201
- Data d'adquisició 2004
- Termòmetre intern, Sonda CAT Pt 100 o un altra de qualitat similar
- Elèctrode combinat de pH amb diafragma esmerilat.
- Alimentador extern 24VAC 1.25A 30VA
- Software COM-COM 2000 v. 1.4 CRISON®;
- Mostrejador de 15 gots.



Figura10: Compact titrator amb mostrejador; : CRISON®

Equip 2: FLASH

- Nom: FLASH- Titrador automàtic compacte.
- Marca: Stereoglass
- Model: FLASH
- Empresa: TDI
- Codi d'identificació: RE-062
- Número de sèrie: 27028
- Data d'adquisició 10/2020
- Termòmetre intern.
- Elèctrode combinat de pH amb diafragma esmerilat.
- Software Easydata, FLASH®;
- Mostrejador de 16 gots (autosampler).
- Càmera de mostres temperada a 20 °C

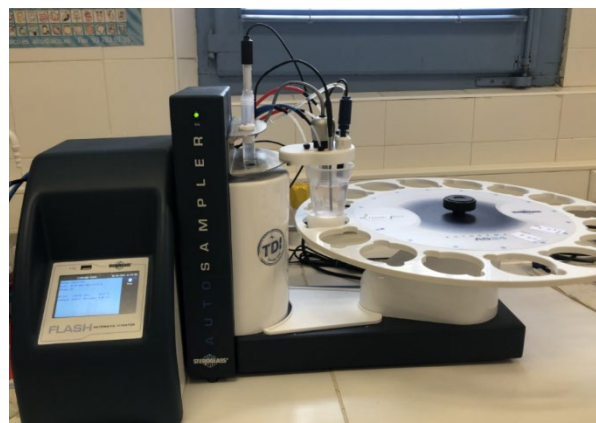


Figura11: FLASH®- Titrador automàtic compacte

6.8 Preparació de la mostra

En cas de tractar-se de mostres amb elevat contingut de diòxid de carboni dissolt, com ho acostumen a ser els vins blancs, vins rosats, caves, vins escumosos entre d'altres, es recomana el degasat previ de la mostra mitjançant centrifugació de la mateixa o per agitació mecànica. Aproximadament durant uns 5 minuts.

Les mostres s'hauran de deixar el dia anterior a la cambra a temperatura a 20 °C perquè assoleixin aquesta temperatura prèviament a realitzar la mesura.

L'analítica s'ha de realitzar el més aviat possible una vegada oberta la mostra, en cas de no ser possible dur-la a terme el mateix dia guardar una quantitat de mostra en un tub ple (50mL) i vigilant en no deixar cap càmera d'aire i després deixar-la a la cambra de mostres per un màxim de 72 h.

6.9 Procediment**6.9.1 Calibratge/ajust de l'equip**

- Cada dia d'ús, abans de començar la valoració, cal calibrar l'elèctrode amb dues solucions tampó: una de pH 4 i una altra de pH 7 que les trobarem guardades a la cambra de mostres a 20 °C.
- Omplir els vasos retolats com a pH 4 i pH 7 amb les solucions tamponades (volum necessari per a cobrir el diafragma de l'elèctrode, aproximadament entre ½ i ¾ del vaset.)
- Col·loquem els vasos al mostrejador. El mateix aparell ens demana que situem la solució de pH 7 a la posició 14 i la solució de pH 4, a la posició 13 .

Cada començament de setmana es canvia la solució que hi ha als potets petits amb tapa per una de nova directament de l'ampolla. Omplint una miqueta el potet amb la solució nova i esbandint-lo bé per arrossegar possibles restes que hi puguin haver del tampó anterior.

O si durant la setmana s'observa alguna anomalia/ inestabilitat en la lectura, és a dir, que el calibratge NO ens dona bé... es canvia aquesta solució també, si no se segueix treballant amb aquestes.

En la posició 15 hi trobem un vas amb aigua desionitzada que s'utilitza per al rentatge de l'elèctrode, després de cada lectura automàticament està uns 5 segons submergit i amb agitació per evitar que contingui restes de la mostra anterior i, per tant, que ens pugui contaminar la següent mostra que analitzarem.

La posada en marxa de l'elèctrode, consisteix a treure-li el caputxó que conté una solució saturada de clorur potàssic 3M i posar-lo al lloc indicat del potenciòmetre: braç mostrejador. Treure el tapet de l'orifici de la part superior de l'elèctrode per permetre una bona circulació de l'electròlit a l'hora de realitzar la mesura.

El calibratge de l'equip és imprescindible per a obtenir bons resultats. Per tant s'han establert uns criteris de calibratge per assegurar-nos que ho estem fent bé, s'han fet servir els mateixos criteris que per a l'acidesa total.

- **El criteri d'acceptació del calibratge** descrit al PNT de l'ATT es fonamenta d'acord amb el calibratge de pH, al % de la sensibilitat de l'equip (95-105%, 3r quadrant de la pantalla de l'ordinador) i al potencial d'asimetria (± 20 mV). El criteri d'acceptació del pendent no està descrit, i per això ens guiarem en funció del que va donant els dies anteriors.

En el cas del no compliment dels requisits, el responsable del laboratori amb la col·laboració de l'analista avaluaran i prendran les accions correctores necessàries.

* Si el calibratge està fet amb tampons que no tenen un valor prou baix, s'haurà de fer una verificació fent una mesura d'aquestes solucions també d'aquests valors més baixos.

Ho tractem com si fos una mostra normal (*explicació apartat 2.6*)

6.9.2 Controls diaris

S'indiquen els controls que s'utilitzen per comprovar que l'elèctrode està ben calibrat i que, per tant, podem començar a passar les mostres.

Primer que tot, després de calibrar, es farà un control del límit inferior, ja que els tampons que hem fet servir per a calibrar l'elèctrode són de pH4 i pH7 i no ens cobreix el nostre interval de treball, ja que el valor de pH que podem trobar als vins és bastant inferior a 4.

Per tenir un control de rangs de pHs baixos, és a dir, inferior a 4, el que es farà serà passar dues solucions també diferents, una de pH 2 i un altre de pH3, per tal de veure si fent servir aquest calibratge el nostre equip pot predir un resultat exacte. Per tant, si els controls ens donen bé no hi haurà problema per a determinar el pH d'una mostra de vi que estigui per sota de pH4.

Finalment s'ha vist que es podrà fer el calibratge de l'elèctrode amb els tampons de pH4 i pH7, ja que els controls ens donen correcte. Així que d'aquesta manera podem aprofitar el mateix calibratge a la hora de dur a terme la mesura de l'acidesa total, que és un altre dels paràmetres que es pot trobar amb aquest aparell, i del pH.

- | | |
|---|--|
| • <u>Exactitud i Reproductibilitat</u>
Valorarem el pH d'un material de referència certificat. | • <u>Repetibilitat de les mostres</u>
Analitzarem una de les mostres de rutina per duplicat |
|---|--|

6.9.3 Anàlisi de la mostra

Consisteix a afegir un volum aproximat d'uns 50 mL (no cal que sigui una quantitat exacta simplement la suficient per a cobrir el diafragma de l'elèctrode) de la mostra que volem analitzar i posa'l en un vas.

Es col·loca el vas amb la quantitat de mostra corresponent al mostrejador, i així fins tenir totes les mostres col·locades al mostrejador. Un cop col·locades ja es poden analitzar. Generalment al mesurar el pH no es destrueix la mostra, però al llarg d'aquests treballs s'ha vist que existeix una petita contaminació de l'elèctrode a la mostra.

6.9.4 Acceptació de resultats

Per a poder establir un criteri d'acceptació de resultats primer s'han de tenir els resultats de la validació i l'interval de treball ben definit. A més també quedarà definit la desviació màxima entre dos duplicats.

6.10 Càlculs i expressió dels resultats

La lectura de pH és directa (per tant no s'ha de realitzar cap càlcul)

El resultat que ens dona s'expressa amb dos decimals.

Els resultats de concentració per sota del límit inferior de l'interval de treball (fins on s'hagi pogut estudiar) s'expressarà de següent manera: $< X$ aquets valor de X es determinarà amb la validació final del mètode.

6.10.1 Incertesa

Finalment s'haurà de realitzar un càlcul de l'estimació de la incertesa per poder arribar a indicar la incertesa total del mètode. Aquest és un paràmetre que va associat al resultat d'una mesura que caracteritza la dispersió dels valors que podrien ser atribuïts raonablement a un mesurant.

Considera totes les fonts d'error del nostre mètode. Dins d'aquest valor hi trobem els errors aleatoris relacionats amb la precisió del mètode, la correcció dels errors sistemàtics i qualsevol altra font d'error que involucri la nostra mostra real que no s'hagi tingut en compte en el procés de validació.

Els passos per calcular una incertesa:

1. Definició de la magnitud a mesurar.
2. Llista de causes.
3. Avaluació dels components.
4. Càlcul de l'estimació de la desviació típica composta.
5. Càlcul de la Incertesa Expandida.
6. Càlcul de la incertesa del assaig.

7. RESULTATS I DISCUSSIÓ

7.1 Exercicis interlaboratori

Aproximadament cada mes, tant en el laboratori de l'INCAVI de Reus com en el de Vilafranca es presenten a exercicis de comparació interlaboratori. Aquests exercicis serveixen per a fer-se una idea del rendiment analític del nostre laboratori, i a més gràcies aquest tipus de participació en aquests exercicis i la utilització d'aquestes mostres en podem controlar la qualitat dels resultats obtinguts.

També ens serveix per veure el comportament del nostre mètode envers les diferents matrius víniques (blanca, rosada i negra). A més també ens ajuda de guia per poder avaluar els diferents intervals del nostre rang de treball i veure com el nostre mètode treballa en els límits superiors i inferiors, tot i que en aquestes zones no hem trobat gaires punts.

El laboratori participa en els exercicis interlaboratori organitzats per BiPEA 10 vegades l'any. Aquesta empresa Europea es troba a França i té més de 2.500 laboratoris repartits pel món, la formen diferents experts de diferents sectors per tant te diferents tipus de programes a l'hora de realitzar aquests testos d'aptitud. A mes a més, també es presenten en un exercici anual organitzat pel Lagrored, que es tracta d'una xarxa de laboratoris agroalimentaris espanyols. I també realitzen testos d'aptitud generals també en fan de personalitzats i proporcionen diferents materials de referència externs.

S'ha fet un recull de les dades de tots els valors de pH d'aquests exercicis tant del laboratori de Reus com el de Vilafranca, des de l'any 2017 fins el dia d'avui.

El valorador automàtic FLASH és un aparell nou que a penes s'ha fet servir, per tant aquestes dades obtingudes amb el CRISON també ens serviran com una ajuda per a poder realitzar una comparativa dels resultats entre els dos equips i veure si els dos aparells arriben als mateixos resultats o per els que siguin més similars.

7.1.1 Parells de valors dels diferents exercicis interlaboratori

A partir d'aquest recull de dades en podem treure diferent informació, el problema que tenim és que no en tots els casos s'ha analitzat per duplicada la mostra, per tant no tenim tots els valors que ens agradaria tenir per duplicat, però tot i això en podem treure alguna cosa d'informació.

En tenir el duplicat podem estudiar-ne la repetibilitat, és a dir que aquelles mesures s'han pres en les mateixes condicions sense variar cap paràmetre i, a més a més, també trobem la precisió, l'exactitud i la reproductibilitat. Aquests valors s'han obtingut a partir d'una cerca exhaustiva en les diferents llibretes de laboratori d'anys anteriors i s'han anat anotant tots els valors del pH de totes les mostres de BiPEA. Per poder construir la següent taula només s'han seleccionat aquelles mostres que s'havien fet per duplicat (taula 2).

Mirant la taula de manera horitzontal es pot observar que queda dividida en dues parts, per una banda les dades que ens proporciona el mateix exercici interlaboratori com ho són el nombre de laboratoris acceptats en aquell exercici en concret, el valor de referència, la seva desviació i la seva incertesa.

I per altra banda tenim els resultats que s'han obtingut al mateix laboratori com són els del parell de valors, la seva mitjana, la seva variància a més a més tenim calculada l'exactitud i la diferència que fan referència a la desviació del valor obtingut amb el valor de referència.

RESUM DE DADES EXERCICIS INTERLABORATORI (PARELLS DE VALORS REUS)
 Paràmetre: **El paràmetre que volem validar és el pH del CRISON**

Estadística Exercici Interlaboratori						Estadística laboratori					
Codi	N _{abs}	V _{Ref}	S _{inter}	U _{inter}	U _{abs} ² (S _{inter} /√N _{abs}) ²	x ₁	x ₂	X̄	S _{x1} ²	Diferències d _i d _i = V _{Ref} - X̄	Exactituds E _i (d _i / V _{Ref}) × 100
Labora. Mostra	Acceptats	Referència									
B7990	133	3,26	0,03	0	6,76692E-06	3,22	3,2	3,21	0,0002	0,05	1,53
B7990	131	3,40	0,03	0	6,87023E-06	3,35	3,34	3,35	5E-05	0,06	1,62
B7990	113	3,08	0,04	0	1,41593E-05	3,02	3,02	3,02	0	0,06	1,95
B7990	126	3,39	0,04	0	1,26984E-05	3,34	3,34	3,34	0	0,05	1,47
B7990	136	3,20	0,03	0	6,61765E-06	3,18	3,17	3,18	5E-05	0,03	0,78
B7990	87	4,53	0,05	0,01	2,87356E-05	4,43	4,41	4,42	0,0002	0,11	2,43
B7990	121	3,32	0,04	0	1,32231E-05	3,3	3,3	3,30	0	0,02	0,60
B7990	98	3,41	0,03	0	9,18367E-06	3,44	3,44	3,44	0	-0,03	-0,88
B7990	116	3,30	0,04	0	1,37931E-05	3,33	3,32	3,33	5E-05	-0,03	-0,76
B7990	112	3,63	0,04	0	1,42857E-05	3,63	3,66	3,65	0,00045	-0,02	-0,41
B7990	113	3,20	0,03	0	7,9646E-06	3,18	3,2	3,19	0,0002	0,01	0,31
B7990	123	3,59	0,03	0	7,31707E-06	3,51	3,5	3,51	5E-05	0,09	2,37
B7990	120	3,43	0,03	0	0,0000075	3,45	3,46	3,46	5E-05	-0,02	-0,73
B7990	115	3,14	0,03	0	7,82609E-06	3,08	3,07	3,08	5E-05	0,06	2,07
B7990	132	3,46	0,03	0	6,81818E-06	3,43	3,43	3,43	0	0,03	0,87
B7990	129	3,30	0,03	0	6,97674E-06	3,31	3,34	3,33	0,00045	-0,03	-0,76
B7990	123	3,17	0,03	0	7,31707E-06	3,06	3,07	3,07	5E-05	0,11	3,31
B7990	134	3,77	0,04	0	1,19403E-05	3,77	3,77	3,77	0	0,00	0,00
B7990	137	3,30	0,03	0	6,56934E-06	3,25	3,25	3,25	0	0,05	1,52
B7990	132	3,18	0,04	0	1,21212E-05	3,13	3,13	3,13	0	0,05	1,57
B7990	122	3,63	0,04	0	1,31148E-05	3,63	3,6	3,62	0,00045	0,01	0,41
B7990	130	3,23	0,04	0	1,23077E-05	3,21	3,2	3,21	5E-05	0,02	0,77
B7990	121	3,47	0,03	0	7,43802E-06	3,47	3,48	3,48	5E-05	0,00	-0,14
B7990	114	3,20	0,04	0	1,40351E-05	3,19	3,19	3,19	0	0,01	0,31
B7990	129	3,49	0,03	0	6,97674E-06	3,49	3,49	3,49	0	0,00	0,00
B7990	124	3,23	0,03	0	7,25806E-06	3,28	3,29	3,29	5E-05	-0,06	-1,70
B7990	131	3,62	0,03	0	6,87023E-06	3,62	3,62	3,62	0	0,00	0,00
B7990	112	3,49	0,04	0	1,42857E-05	3,5	3,5	3,50	0	-0,01	-0,29
B7990	107	3,11	0,03	0	8,41121E-06	3,08	3,08	3,08	0	0,03	0,96
B7990	106	3,60	0,03	0	8,49057E-06	3,57	3,57	3,57	0	0,03	0,83

Taula2: Dades exercicis interlaboratori. Parell de valors

7.1.2. Càlculs realitzats per a calcular la incertesa expandida dels parells de valors de pH

A partir de les dades obtingudes en la **taula 2** s'han pogut obtenir un conjunt de resultats que els hem dividit en paràmetres de validació i estimació de la incertesa. Tot mètode per poder estar validat necessita estar perfectament descrit i tots els seus paràmetres de qualitat han d'estar ben estudiats.

Paràmetres de qualitat de la validació^{10,11}:

- 1) Test de compatibilitat: Abans de calcular l'exactitud és necessari fer un test t de Student. Aquest test ens dona informació sobre si existeixen o no diferències estadísticament significatives, entre els valors de referència i els valors trobats.
- 2) Exactitud: És el grau de concordança entre el resultat del mètode avaluat i el valor de referència acceptat.
- 3) Recuperació: Si es vol estimar l'exactitud com recuperació ho podem expressar: $R = 1 - E$
- 4) Precisió: És el grau de concordança entre els resultats obtinguts a l'aplicar el procediment experimental repetides vegades sota les condicions establertes.
- 5) Coeficient de variabilitat: Es realitza a cada mostra pels diferents nivells de pH, fent servir la desviació estàndard dels resultats obtinguts en condicions de repetibilitat i de reproductibilitat.
- 6) Repetibilitat: Precisió sota les mateixes condicions, és a dir, en què els resultats d'una mesura s'obtenen amb el mateix mètode, sobre el mateix mesurant, amb el mateix operador, utilitzant el mateix instrument de mesura durant un interval curt de temps.
- 7) Reproductibilitat: Precisió sota diferents condicions, és a dir, en les que el resultat d'una mesura s'obtenen amb el mateix mètode, amb el mateix mesurant però variant el dia, l'equip, canviant de laboratori...

PARÀMETRES DE VALIDACIÓ (Parells de valors)				
Test de Compatibilitat	t_{cal}	3,12	t_{tab}	2,05
Exactitud	<i>Exactitud</i>	0,66	<i>Recuperació</i>	99,34
Precisió	<i>Cof. de variació</i>		1,1602	
	<i>Repetibilitat</i>		0,03	
	<i>Reproductibilitat</i>		0,1098	

Taula3: Resultats dels paràmetres de validació. Parell de valors

En la **taula 3** tenim els resultats dels paràmetres de validació obtinguts, d'ells podem destacar que el test de compatibilitat t ens dona que existeixen diferències significatives, ja que la t_{cal} és superior a la t_{tab} , això pot ser degut al fet que no s'han separat en diferents rangs de pH a l'hora de realitzar la taula, atès que si no hi haguera pocs valors de cada.

Sobre l'exactitud el que podem dir, és que el valor de la mitjana obtingut s'apropa bastant al valor de referència, atès que obtenim un valor de 0,66% a més, aquest resultat també el podem expressar en % de recuperació que equivaldria a restar-li aquest valor obtingut a 1. S'obté una valor de recuperació del 99,34% el que significa que gairebé hem obtingut el mateix valor de referència.

I per últim veiem que la repetibilitat és de l'ordre de 0,03 per tant podem considerar que entre els duplicats hi ha una variabilitat prou baixa, en canvi la reproductibilitat dona una mica més alta pel fet que la variabilitat entre els dies és major.

Estimació de la incertesa

- 1) Incertesa de la referència: Aquesta referència, en aquest cas, ens depèn de cada exercici realitzat i del mètode de referència emprat per obtenir aquest valor.
- 2) Incertesa de la mitjana: S'obté a partir de la S de reproductibilitat de l'etapa de validació (S_d). Contribució de tipus A (les que són estimades aplicant mètodes estadístics a una sèrie de determinacions repetides) és la que inclou l'error de les repeticions fetes.
- 3) Incertesa de reproductibilitat: La influència de la variació de les característiques de l'equip, magnituds d'influència, etc. es poden deduir de l'anàlisi dels resultats realitzats, en períodes de temps llargs, sobre mostres a través de la seva desviació (S_R), a més a més, per poder-la calcular es necessita el nombre de repeticions que s'han fet per dia, que en el nostre cas seria 2. S'obté a partir del coeficient de variabilitat obtingut en la validació i aplicat al resultat d'una mostra real que s'hagi analitzat.
- 4) Incertesa de la correcció no realitzada: A causa de diferències sistemàtiques del mètode no corregides.
- 5) Incertesa combinada: Agrupem les incerteses del valor de referència, la incertesa de la mitjana, la incertesa de la reproductibilitat i la incertesa de la correcció, és a dir, s'han tingut en compte tots els errors que han influït a la mesura.
- 6) Incertesa expandida: Es dóna quan es multiplica la incertesa combinada pel factor de cobertura K, en aquest cas $K = 2$, ja que agafem un valor de $\alpha = 0,05$, per tant amb un interval de confiança del 95%. En general s'agafa el valor de $K = 2$, ja que considerem que aquesta incertesa segueix una distribució gaussiana, amb graus de llibertat suficients per a garantir la seva fiabilitat.

ESTIMACIÓ DE LA INCERTESA (Parells de valors)	
Incertesa de la referència	0,003
Incertesa de la Mitjana	0,007
Incertesa de la Reproductibilitat	0,016
Incertesa de la correcció NO realitzada	0,008
Incertesa combinada	0,02
Incertesa expandida	0.04

Taula4: Resultats de les diferents incerteses obtingudes

En la **taula 4** podem observar el conjunt d'incerteses dels diferents factors que afecten a la mesura, és a dir, s'inclouen tots els errors que afecten al mètode aplicat. Cal destacar que la incertesa de la correcció NO realitzada s'ha pogut aplicar, ja que a l'hora de calcular el test de compatibilitat t ens ha sortit que existeixen diferències significatives. Per altra banda, podem extreure'n que la incertesa total del mètode quan ens presentem a aquests tests d'aptitud té un valor de 0,04. Un valor força lògic en tractar-se del paràmetre del pH, atès que de normal el criteri acceptat és d'una diferència de 0,05.

7.1.2 Valors individuals dels diferents exercicis interlaboratoris

7.1.2.1 Gràfics de control. Separació per laboratoris¹²

Per avaluar la qualitat d'aquests resultats obtinguts al llarg de les diferents participacions en exercicis interlaboratori, s'han representat els resultats en gràfics de control per fer un estudi més exhaustiu dels resultats, ja que una de les labors més importants d'un analista és assegurar-se que els resultats obtinguts tinguin un alt grau de qualitat i de fiabilitat.

Dos resultats obtinguts de la mateixa mostra poden no ser sempre iguals, tot i no haver canviat res en absolut, atès que sempre hi ha una certa variació inherent a cada valor produït. Si aquesta diferència entre els resultats és petita, no passarà res, però si aquesta diferència és relativament gran, algun dels resultats obtinguts podria ser descartat o pel que és el mateix *no-conforme*. Si aquests errors no són detectats, a la llarga ens podrien portar problemes.

Fa referència a la millora de la qualitat de conformitat, a la reducció sistemàtica de la variabilitat, en els resultats obtinguts d'una anàlisi. Un dels objectius més importants de l'anàlisi de la qualitat, és la reducció sistemàtica de la variabilitat. D'acord amb el fet que la variabilitat només es pot mesurar en termes estadístics, per tant, per a millorar-la també s'hauran de fer ús d'aquests mètodes estadístics.

Millorar la qualitat pot ser sinònim de millorar el rendiment del laboratori. Si obtenim bons resultats, ens estalviem repetir-los, per tant guanyem temps per a dedicar a altres coses, estalviem reactius, s'elimina feina extra, es donen menys retards i s'aprofita millor el temps.

En un gràfic de control d'un procés que el tenim sota control, trobem la majoria dels punts prop del valor mitjà (0), a més a més de la línia central es troba una línia de control superior i un altre d'inferior.

Com que l'objectiu és la reducció sistemàtica de la variabilitat. Primer que tot, el que s'ha d'identificar és la principal causa d'aquesta variabilitat i eliminar-la del procés. Tot i que hi ha causes que són tan petites que poden ser molt difícils d'eliminar-les.

Shewart va trobar útil classificar les causes comunes i causes especials o assignables. Un procés està sota control o en estat de control quan la característica de qualitat, observada en un procés varia de forma estable al voltant d'un valor fix.

Els gràfics de control proporcionen una descripció dinàmica del procés (com veure un vídeo), de manera que és possible detectar els canvis que tenen lloc al llarg del temps i estudiar-ne la naturalesa.

El seu objectiu és monitorar el sistema de causes comunes, és a dir, vigilar si la variabilitat que observem en el gràfic del recorregut del procés pot considerar-se normal, vist que pot ser produïda pel sistema degut a causes comunes. O pel contrari, hi ha observacions que presenten un comportament difícilment explicable.

Contenen una línia central que ha de coincidir amb el valor objectiu o amb el valor mitjà de la propietat que es vol analitzar. A més d'un límit de control superior, n'hi ha un altre d'inferior. En els gràfics de Shewarts se'ls anomena seccions.

Un mètode analític està sota control estadístic si els resultats estan en una distribució normal, la qual seria →

- Aproximadament el 67% dels resultats en la zona de +1 a -1 (zona central)
- Aproximadament el 95% dels resultats a la zona de +2 a -2 (zona d'avís)
- Aproximadament el 99% dels resultats es trobin entre +3 i -3 (zona de control)

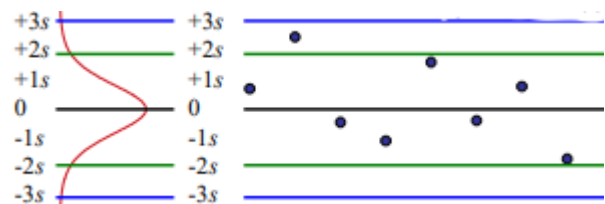


Figura 12: Descripció de les zones que té un gràfic de control.

A l'hora de la representació gràfica tant en la **figura 13** com en la **figura 14**, que es mostrarà a continuació, s'han hagut d'eliminar dos valors que donaven exageradament erronis, per tal de poder veure de manera més clara el gràfic. En la **figura 13** ens representen els resultats dels exercicis interlaboratori obtinguts en el laboratori de Reus, del qual s'ha eliminat un valor de z-score 15,75, i en la **figura 14** ens representa els resultats dels exercicis interlaboratori obtinguts en el laboratori de Vilafranca, del qual s'ha eliminat un valor de z-score del 10,50. La z-score és una dada que ens serveix per determinar el nombre de desviacions estàndard que hi ha per damunt o per sota la mitja d'una població.

El valor que s'ha eliminat no correspon a la mateixa mostra, sinó que es tracten de mostres completament diferents. Els valors estan distribuïts de manera cronològica, el primer valor coincideix amb el primer valor pres l'any 2017 i l'últim punt coincideix amb l'últim valor pres aquest any 2021.

La **figura 13** ens mostra tots els valors de z-score obtinguts al laboratori de Reus, veiem que s'han obtingut un parell de valors que es troben a la zona dels qüestionables, i un altra que es troba a la zona dels insatisfactoris, el que significa que aquest valor ha superat els límits de control tant sigui l'inferior com el superior depenent del cas.

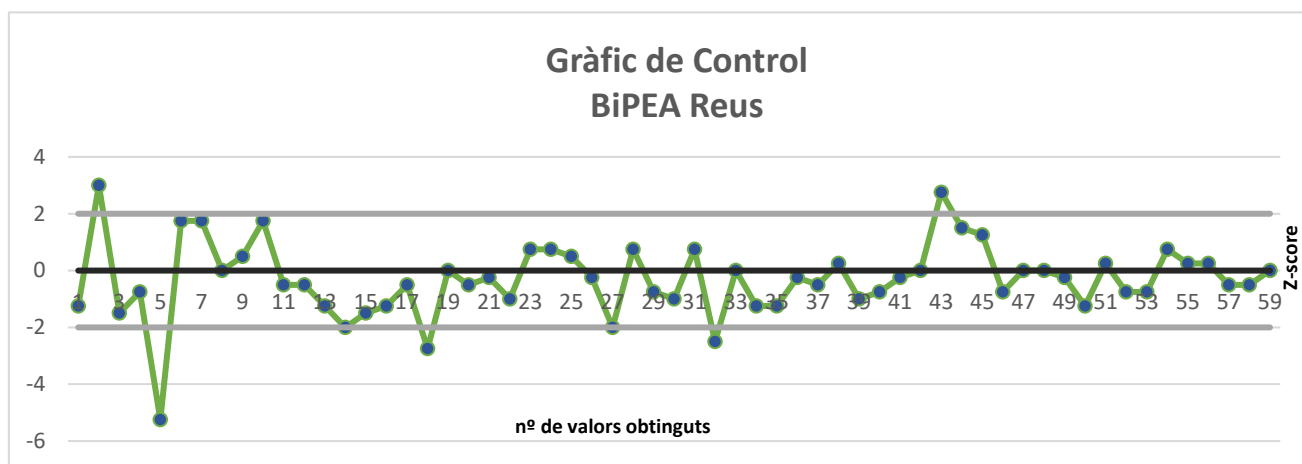


Figura 13: Gràfic de control del diferents exercicis interlaboratori en què s'ha presentat Reus.

La tendència d'aquests valors és una mica irregular, tot i que al llarg dels anys ha anat millorant, és a dir, que els valors donen més pròxims a la línia central. Quan obtenim un resultat que és qüestionable és un avís que alguna cosa no s'estigui fent del tot bé.

Pel contrari en la **figura 14** s'observa que el laboratori de Vilafranca té tots els valors dins de la zona de control, a més a més, gairebé tots aquets valors es troben dins de la zona central (entre 1 i -1) i molts d'aquets punts els trobem quasi per sobre de la línia central (0). Aquest gràfic

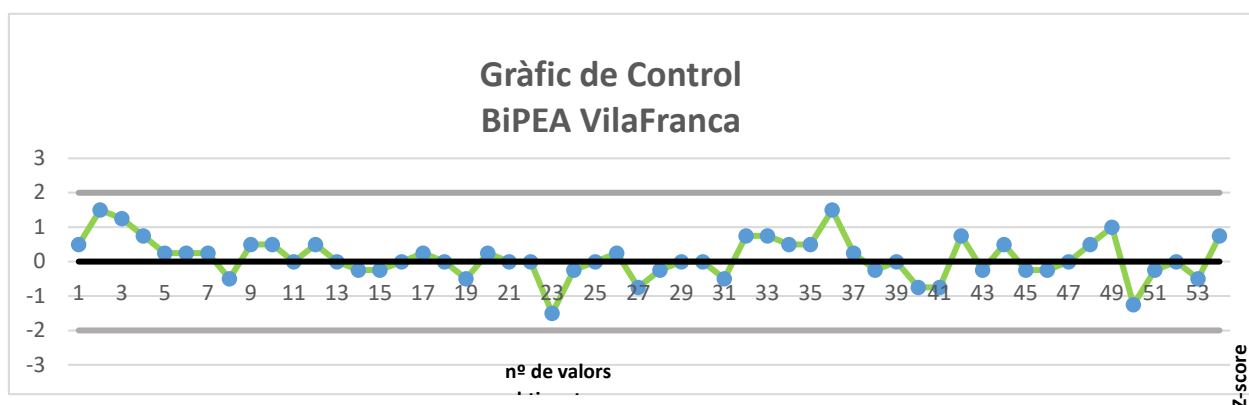


Figura 14: Gràfic de control del diferents exercicis interlaboratori en què s'ha presentat Vilafranca.

aparentment segueix la mateixa tendència, atès que trobem més de 14 punts consecutius alternat, o també trobem zones del gràfic on ens trobem diferents punts seguits en una banda de la línia central.

Si comparem un laboratori amb l'altre, podem veure com el laboratori de Vilafranca té més facilitat per a predir bons resultats, això ho podem dir perquè no se'ns surt cap punt fora de la línia de control, a més a més, cap punt se'ns surt de la zona d'avís.

També, si ens fixem amb el nombre de punts que tenim per sobre la línia central, la **figura 14** és la que té un major nombre de punts sobre aquesta línia, per tant tenir un valor de z-score proper a 0, ens indica que els resultats obtinguts són més similars al valor de referència indicat en cada un dels casos.

Finalment s'ha construït una gràfica conjunta dels resultats obtinguts entre els dos laboratoris, a causa de que a l'hora de realitzar un procés acreditatiu els dos laboratoris actuen com un únic.

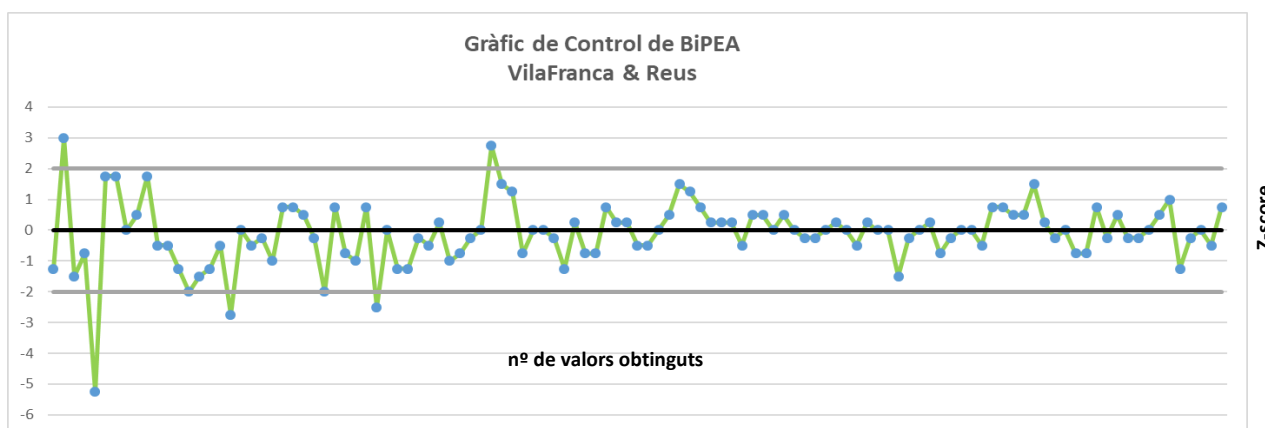


Figura 15: Gràfic de control del diferents exercicis interlaboratori en conjunt dels dos laboratoris.

En la **figura 15** podem observar com la majoria dels valors obtinguts són satisfactoris, per la qual cosa, podem veure que pel moment aquest mètode funciona en els nostres laboratoris. En el gràfic de Vilafranca podem observar com tenim més punts que se'ns apropen a la línia de control central que equival al 0, aquesta tendència significa que els valors obtinguts difereixen en menor grau, és a dir, s'obtenen resultats més exactes i per tant de més qualitat.

7.1.2.2 Gràfics de control. Separació per interval de treball

El que s'ha fet en aquest apartat és separar les diferents mostres per intervals de pH, així aconseguir estudiar els diferents rangs de treball i veure com funciona el nostre mètode en funció del valor del pH que té la mostra.

S'ha dividit en tres nivells, a nivells, baixos de pH de 2,95 a 3,30, a nivells entremitjos de 3,30 a 3,61 i de nivells superiors 3,61 fins a 4,6.

Generalment en el nivell entremig i a baixos és on tenim un major nombre de punts, això seria degut a què la majoria de pHs dels vins es belluguen per aquest interval. El mateix passa quan treballem a pH de vins a valors baixos. En canvi, es troba un menor nombre de punts en l'interval de vins que tenen un pH més elevat, atès que són menys freqüents.

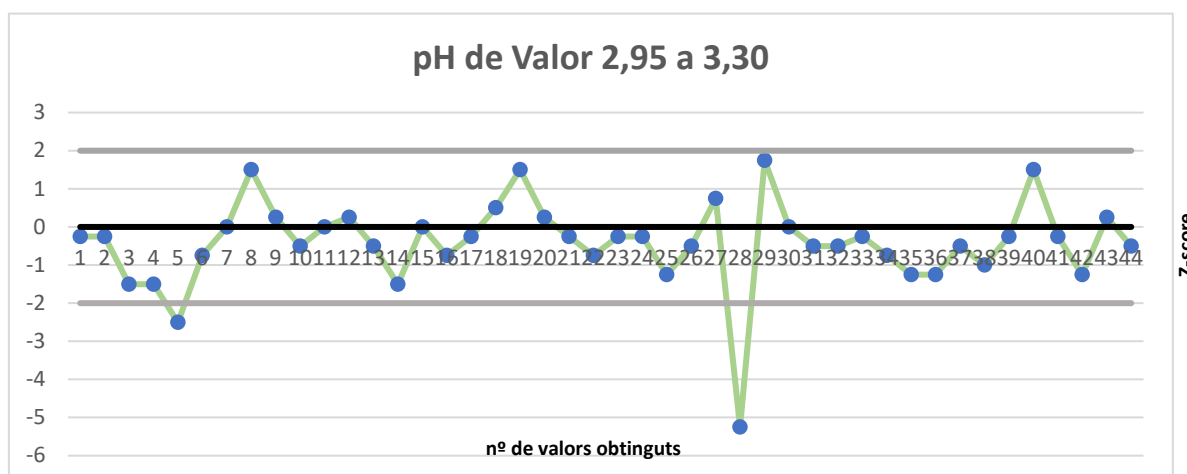


Figura 16: Gràfic de control del diferents exercicis interlaboratori en un rang de pH de 2.95 a 3.30

Com podem observar, la **figura 16** ens mostra un gràfic de control on cada un dels punts representa un valor de pH que el podem trobar entre 2,95 i 3,30. En total ens surten 44 punts i el que veiem és que només 1 dels 44 punts es troba fora de la línia de control i un altre ens queda a la zona dels qüestionables, ja que el trobem per sobre del límit d'avís.

En haver-hi només un dels punts fora de la zona central es pot tractar d'una falsa alarma. Desgraciadament no existeix cap medi per a determinar si una alarma és verdadera o no, atès que no hi ha tingut lloc una causa especial, no es pot saber el motiu d'aquesta alarma.

Per la resta de punts la majoria els podem trobar en la zona central del gràfic de control, i per això podem dir que la majoria de resultats que obtenim del nostre mètode en aquest interval de pH seran satisfactoris i que, per tant, podem confiar que els resultats obtinguts siguin de qualitat.

En la **figura 17** pel contrari només ens trobem 1 punt dels 47 que tenim en total a la zona dels qüestionables, a més a més, al principi trobem que tenim una tendència regular en la qual la majoria de punts els trobem molt a prop de la línia central i situat a la banda superior. Si ho comparem amb el gràfic anterior, veiem que aquest té molts més punts a prop d'aquesta línia central.

A diferència del principi, al final del gràfic, veiem que aquesta tendència varia i anem trobant que els punts segueixen una distribució alternada, és a dir, que trobem punts tant per sobre de la línia central com per sota de la mateixa.

A mesura que avancem pel gràfic tant per la part central com la final comencem a trobar punts que s'allunyen una mica més, de la resta, 3 per ser exactes, 2 dels quals els trobem tocant la línia d'avís, per tant per molt poc aquests valors els trobem a l'interval dels qüestionables.

A més a més, per aquesta zona final del gràfic és on trobem aquell valor qüestionable que se'n va una mica més de la resta. Això és degut a aquesta tendència irregular que ha adaptat, ja que al principi del gràfic no es troba cap punt que s'allunyi tant de la línia central.

Normalment veiem que el mètode aplicat funciona en el nostre laboratori i que en aquest interval de treball els resultats que s'obtenen són satisfactoris.

Per tant, podem observar i confiar que a simple vista els resultats obtinguts tindran certa veracitat, ja que la majoria d'ells els trobem dins de la zona central del gràfic (de 2 a -2)

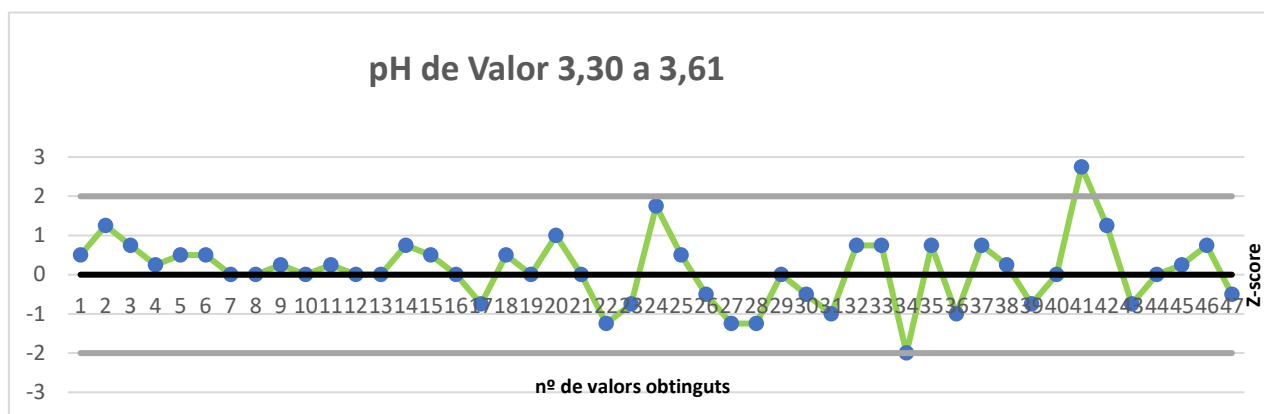


Figura 17: Gràfic de control del diferents exercicis interlaboratori en un rang de pH de 3.30 a 3.61

En la **figura 18** al principi es pot veure com la majoria dels punts es troben a prop de la línia central del gràfic. Avançant per la zona central del gràfic es pot observar que tenim dos dels punts que s'allunyen força de la línia central del gràfic i per tant són insatisfactoris. A més a més, ens han sortit 3 alertes. Tot i que a la zona del final tornem a observar que la majoria dels punts es troben molt a prop de la línia central.

Podem concloure en veure aquesta gràfica que hi ha hagut un cert període en el que s'ha tingut una petita dificultat per trobar el valor de pH en aquest rang tot i que finalment sembla que s'ha pogut controlar.

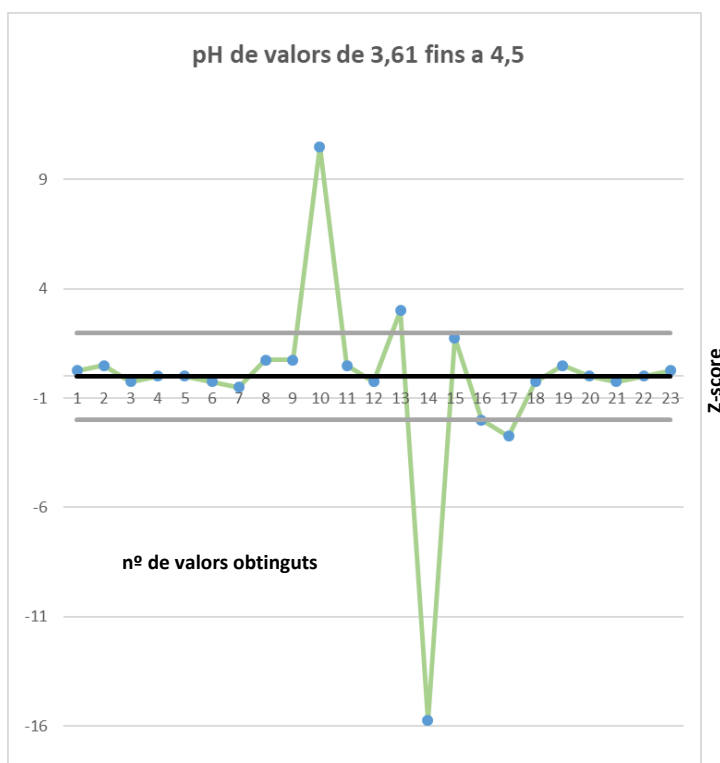


Figura 18: Gràfic de control del diferents exercicis interlaboratori en un rang de pH de 3.61 a 4.50

Podem dir que finalment tenim el mètode sota control, ja que un mètode està sota control quan trobem la majoria dels punts prop del valor mitjà (0), a més a més, de la línia central es troba una línia de control superior i un altre d'inferior (de color gris).

En els documents hi ha una fulla amb tots els registres de les incidències que hi han hagut amb l'aparell des de la seva compra. S'ha fet una revisió d'aquests per a veure si alguna de les incidències ens coincideix amb algun d'aquests punts que surten de la zona de control o es troben en la zona de qüestionables.

S'ha trobat que hi ha hagut diferents canvis d'elèctrodes, un dels problemes que passava era que no calibrava bé i per tant no podia afinar amb el resultat.

Revisant les dades s'ha vist que cap d'aquestes incidències coincideix amb un d'aquests punts, per tant podem sospitar que es deuen a errors puntuals, ja que en la majoria dels casos no ens dóna cap problema, fins i tot després dels canvis realitzats quan hi ha hagut una incidència els resultats obtinguts han sigut satisfactoris.

7.2 Dades i paràmetres de validació per al pH

Es van començar a recollir dades del 4 al 18 de maig amb diferents materials de referència de diferents pH per poder avaluar tot l'interval de treball. Les dades s'han recollit en diferents dies i també per diferents analistes.

El factor analista s'ha comprovat que no afecta gairebé en res, ja que per a realitzar aquesta mesura no és necessari una quantitat de volum exacte ni una tècnica que requereixi una preparació bastant rigorosa, ni la mateixa mostra requereix un pretractament molt exhaustiu.

El que sí veiem és que, a mesura que van passant els dies, s'observa que hi ha una clara disminució del valor de pH respecte al primer dia.

S'han fet diferents suposicions per a tal de trobar l'error i poder aplicar-hi alguna solució:

- En aprofitar el MRC es va perdent volum en passar-lo d'un vas a l'altre i per tant podria ser que els últims dies no quedés suficient volum per a cobrir el diafragma.
- Que el MRC se'ns dilueixi, ja que entre lectura i lectura l'elèctrode sempre es submergeix junt amb agitació per a eliminar les restes de la mostra que s'ha llegit anteriorment.
- Que l'elèctrode ens perdi solució electròlit de KCl 3M i que per tant se'ns estigui contaminant la mostra

7.2.1 Dades recollides amb el CRISON

El que s'ha fet és valorar cada dia el pH d'aquell material de referència per duplicat i, aleshores, se n'ha fet la mitjana d'aquests dos valors. El que avaluem en fer el duplicat és la repetibilitat, en canvi el que s'avalua d'un dia per l'altre serà la repetibilitat.

RM001			RM004			RM007		
pH1	pH2	Mitjana	pH1	pH2	Mitjana	pH1	pH2	Mitjana
3,82	3,81	3,82	2,82	2,82	2,82	3,33	3,32	3,33
3,81	3,83	3,82	2,82	2,84	2,83	3,32	3,35	3,34
3,82	3,82	3,82	2,85	2,86	2,86	3,35	3,34	3,35
3,79	3,80	3,80	2,82	2,82	2,82	3,31	3,31	3,31
3,73	3,73	3,73	2,80	2,80	2,80	3,28	3,28	3,28
3,73	3,72	3,73	2,80	2,79	2,80	3,28	3,27	3,28
3,72	3,74	3,73	2,79	2,80	2,80	3,27	3,28	3,28
3,70	3,73	3,72	2,78	2,80	2,79	3,25	3,27	3,26
3,70	3,69	3,70	2,79	2,78	2,79	3,26	3,26	3,26
3,68	3,68	3,68	2,76	2,75	2,76	3,24	3,22	3,23
3,68	3,69	3,69	2,75	2,74	2,75	3,33	3,32	3,33
3,67	3,66	3,67	2,74	2,73	2,74	3,32	3,35	3,34
3,64	3,66	3,65	2,73	2,75	2,74	3,35	3,34	3,35
3,63	3,62	3,63	2,73	2,67	2,70	3,31	3,31	3,31

Taula 5: Dades recollides dels MRC RM001, RM004 i RM007 amb el CRISON

RM008		
pH1	pH2	Mitjana
3,63	3,63	3,63
3,63	3,65	3,64
3,64	3,64	3,64
3,62	3,61	3,62
3,58	3,58	3,58
3,57	3,57	3,57
3,55	3,56	3,56
3,54	3,54	3,54
3,53	3,53	3,53
3,51	3,50	3,51
3,51	3,50	3,51
3,50	3,50	3,50
3,48	3,49	3,49
3,47	3,44	3,46

RM0016		
pH1	pH2	Mitjana
3,12	3,12	3,12
3,12	3,14	3,13
3,14	3,14	3,14
3,12	3,12	3,12
3,09	3,09	3,09
3,08	3,08	3,08
3,06	3,06	3,06
3,06	3,05	3,06
3,05	3,05	3,05
3,04	3,03	3,04
3,04	3,02	3,03
3,03	3,02	3,03
3,01	3,01	3,01
3,00	2,98	2,99

RM032		
pH1	pH2	Mitjana
2,95	2,95	2,95
2,97	2,98	2,98
2,98	2,98	2,98
2,95	2,95	2,95
2,93	2,94	2,94
2,93	2,92	2,93
2,92	2,92	2,92
2,91	2,91	2,91
2,91	2,91	2,91
2,89	2,89	2,89
2,90	2,86	2,88
2,88	2,88	2,88
2,87	2,86	2,87
2,85	2,81	2,83

Taula 6: Dades recollides dels MRC RM008, RM016 i RM032 amb el CRISON

7.2.2 Representació gràfica dels resultats

Per a estudiar aquesta tendència a la disminució que teníem del MRC hem realitzat uns gràfics de control de Sheewart que ens ajudaran a veure, de manera més clara, on comença aquesta tendència a la baixa.

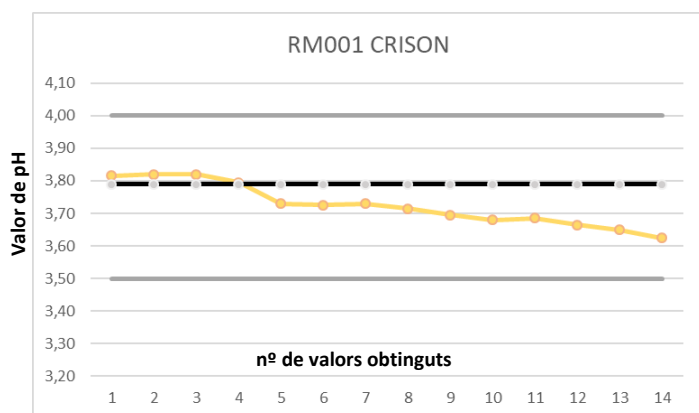


Figura19: Gràfica de les dades del MRC RM001 amb el CRISON

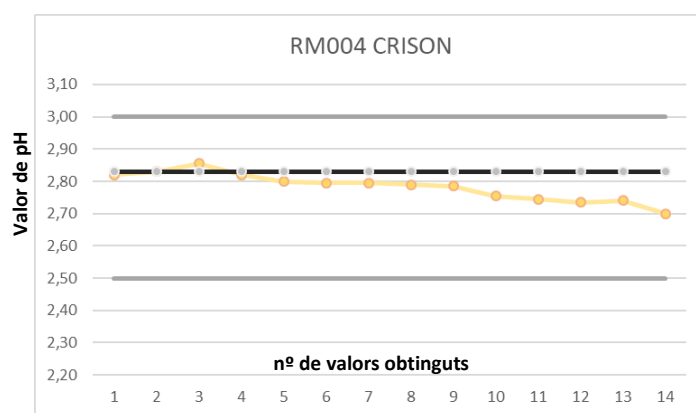


Figura20: Gràfica de les dades del MRC RM004 amb el CRISON

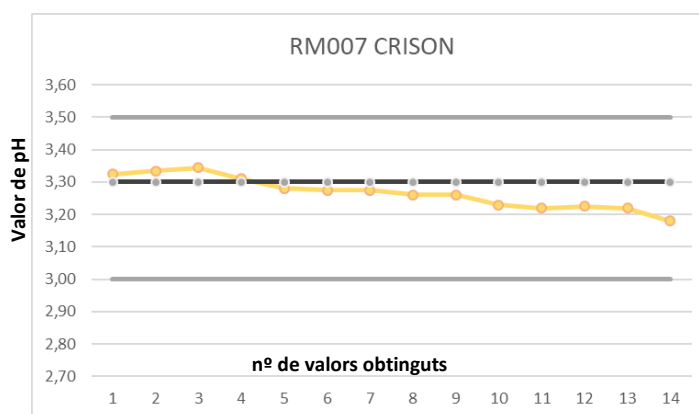


Figura21: Gràfica de les dades del MRC RM007 amb el CRISON

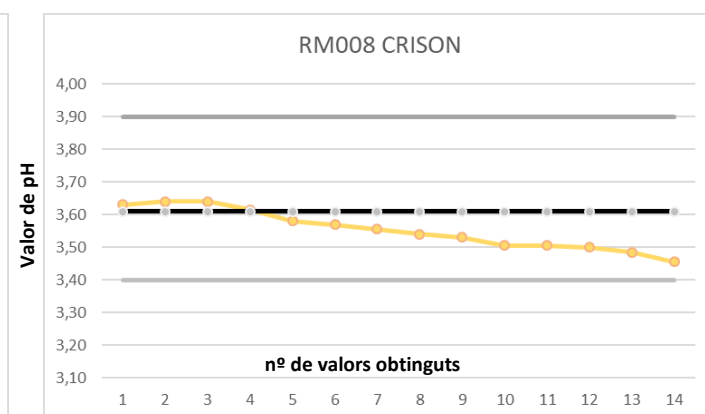


Figura22: Gràfica de les dades del MRC RM008 amb el CRISON

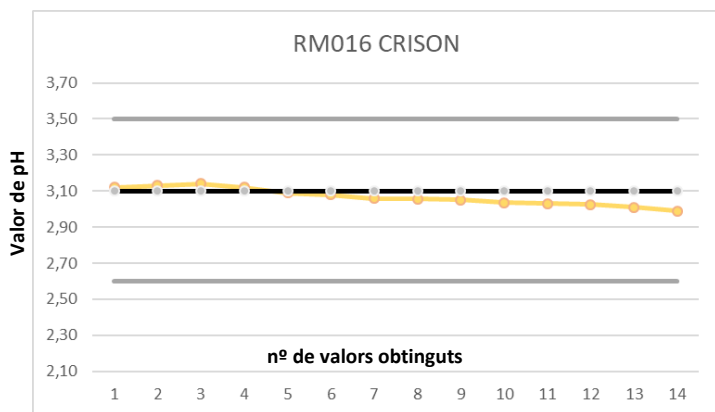


Figura23: Gràfica de les dades del MRC RM016 amb el CRISON

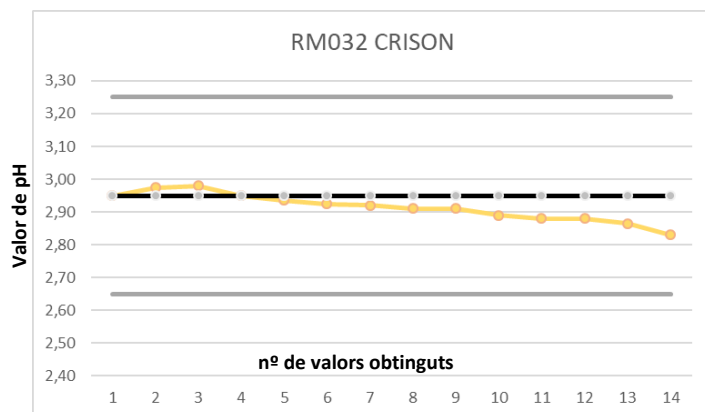


Figura24: Gràfica de les dades del MRC RM032 amb el CRISON

7.2.3 Primers resultats obtinguts amb el CRISON

	RM001	RM004	RM007	RM008	RM016	RM032
Valor de ref.	3.79	2.83	3.30	3.61	3.10	2.95
Mitjana	3.73	2.78	3.27	3.55	3.07	2.91
Repetibilitat	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03
Reproductibilitat	0.18	0.12	0.14	0.17	0.13	0.12
Exactitud	98.28%	98.35%	99.00%	98.44%	98.93%	98.79%
Índex de compatibilitat	3.64	3.06	2.34	3.36	2.46	2.87
Incertesa expand.	0.12	0.09	0.08	0.11	0.08	0.08

Taula 7: Primers resultats dels MRC RM001, RM004, RM007, RM008, RM016 i RM032 amb el CRISON

7.2.4 Dades recollides amb el FLASH

RM001			RM004			RM007		
pH1	pH2	Mitjana	pH1	pH2	Mitjana	pH1	pH2	Mitjana
3,77	3,76	3,77	2,77	2,77	2,77	3,28	3,28	3,28
3,78	3,77	3,78	2,80	2,80	2,80	3,30	3,29	3,30
3,77	3,76	3,77	2,79	2,79	2,79	3,29	3,28	3,29
3,76	3,77	3,77	2,80	2,79	2,80	3,28	3,28	3,28
3,73	3,73	3,73	2,76	2,76	2,76	3,25	3,25	3,25
3,74	3,74	3,74	2,78	2,77	2,78	3,27	3,26	3,27
3,71	3,71	3,71	2,75	2,75	2,75	3,24	3,24	3,24
3,71	3,70	3,71	2,75	2,75	2,75	3,24	3,23	3,24
3,70	3,70	3,70	2,74	2,74	2,74	3,21	3,21	3,21
3,68	3,68	3,68	2,72	2,72	2,72	3,21	3,21	3,21
3,78	3,77	3,78	2,85	2,80	2,83	3,12	3,09	3,11
3,58	3,54	3,56	2,66	2,63	2,65	3,31	3,28	3,30
3,63	3,62	3,63	2,67	2,67	2,67	3,16	3,16	3,16
3,63	3,63	3,63	2,71	2,71	2,71	3,18	3,18	3,18

Taula 8: Dades recollides dels MRC RM001, RM004 i RM007 amb el FLASH

RM008		
pH1	pH2	Mitjana
3,58	3,58	3,58
3,59	3,59	3,59
3,58	3,58	3,58
3,58	3,58	3,58
3,56	3,56	3,56
3,57	3,55	3,56
3,52	3,52	3,52
3,52	3,52	3,52
3,49	3,49	3,49
3,49	3,49	3,49
3,63	3,58	3,61
3,42	3,38	3,40
3,44	3,44	3,44
3,46	3,45	3,46

RM016		
pH1	pH2	Mitjana
3,08	3,08	3,08
3,10	3,10	3,10
3,10	3,09	3,10
3,09	3,09	3,09
3,06	3,06	3,06
3,08	3,07	3,08
3,05	3,06	3,06
3,06	3,06	3,06
3,04	3,03	3,04
3,03	3,03	3,03
3,12	3,07	3,10
2,93	2,91	2,92
2,98	2,98	2,98
3,01	3,01	3,01

RM032		
pH1	pH2	Mitjana
2,91	2,92	2,92
2,93	2,93	2,93
2,93	2,92	2,93
2,92	2,92	2,92
2,89	2,89	2,89
2,91	2,91	2,91
2,89	2,89	2,89
2,89	2,89	2,89
2,88	2,88	2,88
2,87	2,87	2,87
2,95	2,91	2,93
2,77	2,74	2,76
2,81	2,81	2,81
2,85	2,85	2,85

Taula 9: Dades recollides dels MRC RM008, RM016 i RM032 amb el FLASH

7.2.5 Representació gràfica dels resultats

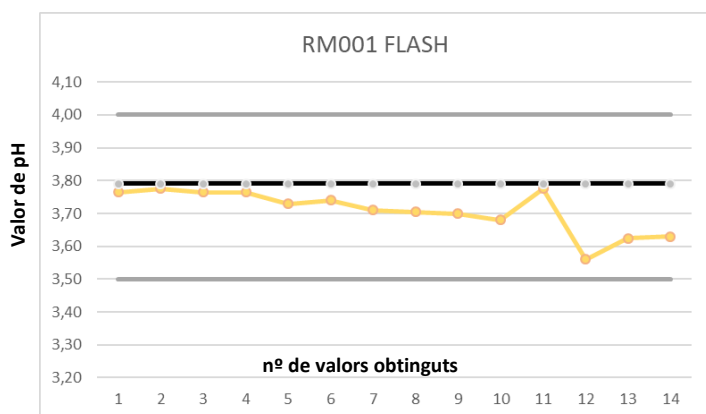


Figura25: Gràfica de les dades del MRC RM001 amb el FLASH

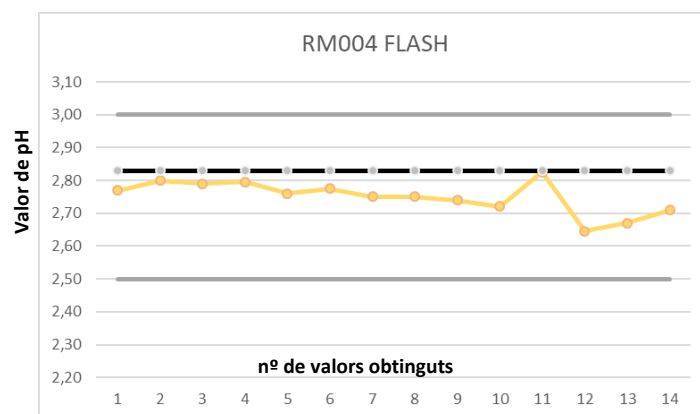


Figura26: Gràfica de les dades del MRC RM004 amb el FLASH

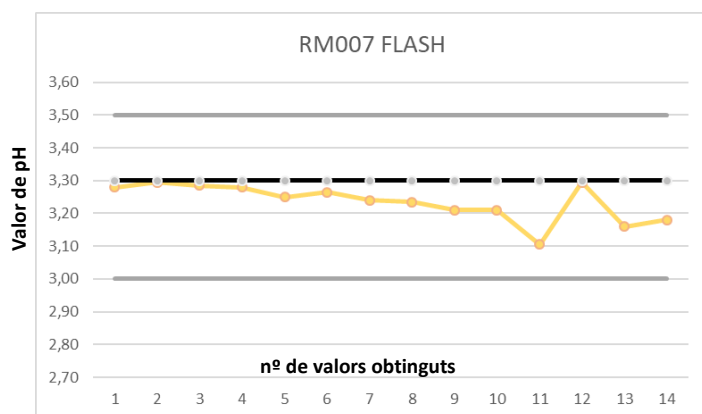


Figura27: Gràfica de les dades del MRC RM007 amb el FLASH

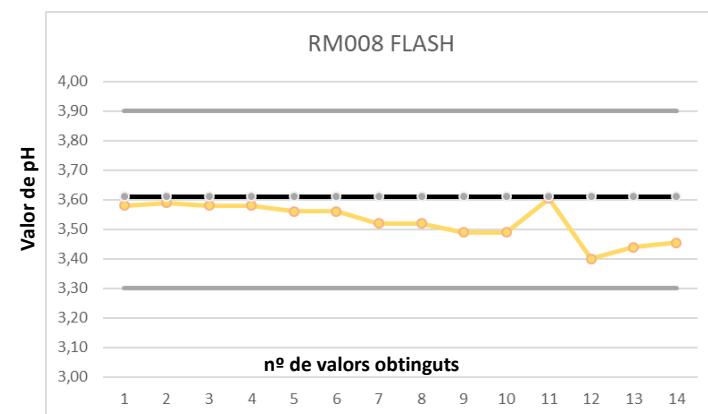


Figura28: Gràfica de les dades del MRC RM008 amb el FLASH

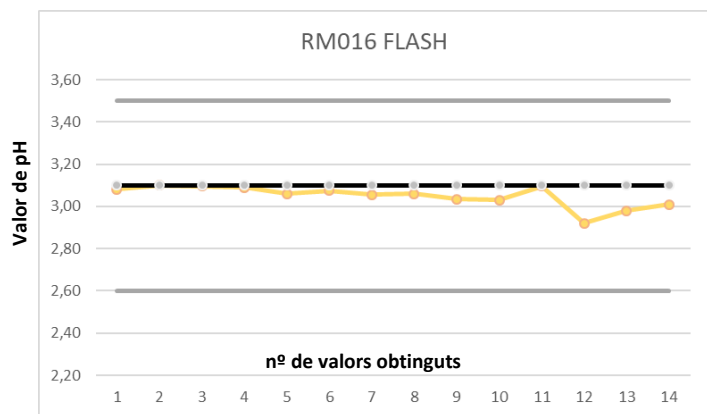


Figura29: Gràfica de les dades del MRC RM016 amb el FLASH

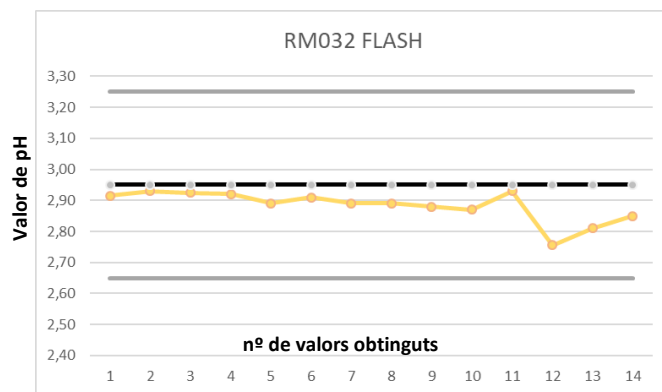


Figura30: Gràfica de les dades del MRC RM032 amb el FLASH

7.2.6 Primers resultats obtinguts amb el FLASH

	RM001	RM004	RM007	RM008	RM016	RM032
Valor de ref.	3.79	2.83	3.30	3.61	3.10	2.95
Mitjana	3.709	2.750	3.235	3.526	3.049	2.883
Repetibilitat	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.03
Reproductibilitat	0.18	0.14	0.16	0.18	0.14	0.14
Exactitud	97.86%	97.17%	98.03%	97.69%	98.35%	97.74%
Índex de compatibilitat	4.50	4.79	4.12	4.76	3.53	4.72
Incertesa expand.	0.14	0.12	0.11	0.14	0.10	0.11

Taula 10: Primers resultats dels MRC RM001, RM004, RM007, RM008, RM016 i RM032 amb el FLASH

7.2.7 Observacions i solucions que s'han aplicat

Si ens fixem en les **figures 18,19,20,21,22 i 23** (CRISON), i les **figures 24,25,26,27,28 i 29** (FLASH), que són la representació gràfica dels resultats obtinguts fins aquell moment amb cada equip, el que es veu clarament en tots els gràfics és que cap al 5é – 6é punt hi ha una clara tendència a la disminució del valor mitjà de cada material.

Una altra cosa que crida l'atenció, és que si ens fixem en tots els materials de referència del equip1 podem observar que els valors obtinguts dels diferents MRC oscil·len entre la part superior i la part inferior de la línia central del gràfic, en canvi, en els gràfics de l'altre equip el que podem observar és que sempre, ja des del primer dia, el valor mitjà obtingut sempre ens ha donat per sota del valor de referència, cosa que ens ha fet sospitar de que hi pogués haver algun problema amb l'aparell.

A més a més, si observem la **taula 7** i la **taula 10** on es mostren els resultats dels paràmetres de validació obtinguts de cada material de referència separats per aparells, podem veure com el valor mitjà obtingut amb l'equip 1 s'aproxima molt més al valor de referència que els obtinguts amb l'equip dos. Per demostrar que no existeixen diferències estadísticament significatives entre un valor i l'altre, es fa servir l'índex de compatibilitat (IC) en cada nivell del rang, en aquest cas el nivell del rang correspon als diferents valors de pH de cada material de referència.

Per a poder dir que no existeixen diferències significatives, el resultat d'aquet índex de compatibilitat ens ha de donar igual o inferior a 2.

Com es pot observar veiem que el IC del equip 2 és força més elevat, arribant a la majoria dels casos a un valor superior a 4, en canvi, en l'equip 1 podem veure que els IC ens donen un valor més pròxim al 2. Per tant, es pot dir que aquest equip ens proporciona resultats més adequats.

Finalment mirem les incerteses que ens han donat cada material i podem veure que en els dos casos, tan en un equip com a l'altre, ens dona valors força alts, vist que es tracta del pH un paràmetre que com ja s'ha comentat va en una escala del 0 al 14 i per tant una variació superior al 0,1 és pot considerar força alta.

A més, contra més alta és aquesta incertesa més ample es fa l'interval de valors en el que es situa generalment, amb una alta probabilitat, el valor verdader de la magnitud mesurada.

En l'equip 1 el que podem observar és que les incerteses obtingudes són més baixes atès que ens donen entre 0,08 – 0,12 en canvi en l'equip 2 ens donen unes incerteses que van del 0,10 – 0,14.

Al veure aquets valors del índex de comparació i de les incerteses tant alts, el que s'ha decidit és seguir prenent més valors i eliminar aquells que no ens entrin, és a dir, tots aquells que es puguin considerar punts discrepants.

Primer que tot ens vam pensar que podria ser cosa del calibratge, ja que aquelles solucions tamponades feia molts dies que s'estaven utilitzant, i per PNT es recomana utilitzar-les com a màxim una setmana. Aleshores, es van decidir renovar perquè la sensibilitat ens donava força baixa, però el problema no estava aquí, ja que es van obtenir els mateixos resultats.

Una altre possible hipòtesi, es que podria ser que els materials de referència que es feien servir s'hagin pogut contaminar, o que la mesura no s'hagi fet en les condicions adequades a causa de:

- Petites gotes d'aigua destil·lada que provenen del rentat de l'elèctrode entre mostra i mostra que fan que aquest material es vagi diluint.
- Elèctrode mal col·locat, en comptes de col·locar-lo completament vertical, s'ha col·locat inclinant-lo una mica.
- Volum insuficient de mostra, vist que al reaprofitar aquets materials al passa'ls d'un vas a un altre es va perdent quantitat de mostra.

Totes aquestes contribucions poden ser inapreciables en un primer moment, però al llarg d'anar-se acumulant es van tornant més significativa, fins que acaben afectant els resultats obtinguts.

Pel que abans de prendre qualsevol altre dada el que es va fer va ser canviar tots els materials de referència. El problema és que no disposàvem d'un volum suficient de tots els materials per poder tornar a repetir totes les mesures, aquets materials són el RM001 i el RM004, però igualment s'han seguit prenent valors dels altres materials, per a tenir un recull més ampli de dades.

Una altra observació es que s'ha vist que l'elèctrode del valorador automàtic FLASH s'havia de reomplir molt més sovint que el del CRISON, i es va veure que perdia electròlit pel diafragma, s'estreny amb molta cura i es comprova que no perdi més solució de KCl. Aquest fet també podria ser una de les causes de contaminació dels nostres materials.

Al canviar-se aquets materials de referència, s'ha vist que els valor mitjans obtinguts han augmentat (**taula 11**) pel que es confirma la hipòtesi de la contaminació d'aquets materials.

	CRISON			FLASH			Diferència
	pH1	pH2	Mitjana	pH1	pH2	Mitjana	
RM007	3,33	3,32	3,33	3,26	3,26	3,26	0,07
RM008	3,62	3,62	3,62	3,55	3,55	3,55	0,07
RM016	3,12	3,11	3,12	3,06	3,05	3,06	0,06
RM032	2,97	2,97	2,97	2,91	2,90	2,91	0,06

Taula 11: Comparació dels resultats obtinguts entre el CRISON i el FLASH després de canviar els MRC

A més a més de passar els materials de referència, també es va provar de passar diferents mostres que hi havia aquell dia per analitzar, i així acabar d'afirmar que l'equip2 sempre dona més per sota que l'equip1.

Ref. mostra	Valors de pH CRISON		Mitjana	Valors de pH FLASH		Mitjana	Diferència
1302	3.47	3.46	3.47	3.38	3.38	3.38	0.09
1303	3.43	3.43	3.43	3.35	3.35	3.35	0.08
1306	3.51	3.51	3.51	3.45	3.44	3.45	0.06
1307	2.94	2.93	2.94	2.88	2.88	2.88	0.06
1308	3.51	3.52	3.52	3.43	3.43	3.43	0.09
1309	3.09	3.09	3.09	2.98	2.98	2.98	0.11
1310	2.51	2.50	2.51	2.49	2.48	2.49	0.03

Taula 12: Comparació dels resultats obtinguts entre el CRISON i el FLASH de mostres de rutina

Com es pot observar en la **taula 12**, en un cas, la diferència aparentment pot semblar poc significativa, però en els altres casos s'allunya força del valor del pH que obtenim amb el CRISON, inclús en un cas ens dona una diferència superior a 0,1. Per tant seria inútil realitzar una comparativa entre els dos equips, atès que a simple vista ja es veu que no, ens donen valors molt diferents.

Aleshores podem descartar la hipòtesi que siguin els materials de referència els que ens estan donant malament, sinó que el problema vindria de l'elèctrode del FLASH o del mateix aparell, per tant, s'han provat de:

- Buidar l'electròlit del elèctrode per la part del diafragma i reomplir-lo de nou per l'obertura de recarrega, ja que d'aquesta manera s'elimina qualsevol sospita de que aquest electròlit s'hagi pogut cristal·litzar o a la hora de reomplir-lo s'hagi pogut formar una bombolla. Deixem reposar unes hores l'electròlit abans de realitzar la mesura per deixar-hi els suficient temps per a que s'estabilitzi.

Ref. MRC	Valors de pH CRISON		Mitjana	Valors de pH FLASH		Mitjana	Diferència
RM007	3.28	3.28	3.28	3.25	3.24	3.25	0.03
RM008	3.58	3.57	3.58	3.51	3.51	3.51	0.07
RM016	3.07	3.07	3.07	3.03	3.03	3.03	0.04
RM032	2.92	2.92	2.92	2.87	2.87	2.87	0.05

Taula 13: Resultats obtinguts després d'aplicar els canvis.

Observant la **taula 13**, podem veure que el problema no era del electròlit, atès que ens segueix donant resultats similars als que ja s'obtenien.

Després de provar diferents solucions per a millorar l'eficiència del elèctrode de l'aparell 2 i veure que seguim obtenint resultats similars, s'ha arribat a la hipòtesis que el problema el podríem tenir en el propi elèctrode, pel que primer de tot s'han intercanviat els elèctrodes dels dos equip.

Es va fer un intercanvi d'elèctrodes i es va veure que els resultats milloraven en l'equip 2, i finalment es va confirmar la hipòtesis de que el problema que hi havia era de l'elèctrode. Pel que s'ha decidit fer una reclamació a la pròpia casa del equip aprofitant el recull de les dades obtingudes per a la realització del treball.

Com a última opció s'ha pensat que podria ser un problema del calibratge, per tant es provarà de realitzar un calibratge amb els tampons de pH 3 i pH 7 en comptes de pH 4 i pH 7, com a última opció.

L'equip2 té diferents opcions de calibratge a diferència de l'equip1 que només en té una. El problema de la diferència entre els valors, també la tenim a l'hora de realitzar els calibratges, ja que la sensibilitat que ens dona el CRISON també és més alta que la que obtenim l'equip FLASH. En tenir diferents opcions s'ha pensat que l'errada pot venir d'un mal calibratge i per aquesta raó no ens afina el valor.

L'equip 2 al ser més modern ens permet calibrar l'elèctrode de pH amb 1 o 2 tampons, sigui de forma automàtica o manual.

- Auto calibratge amb tampons predeterminats de pH 3,00/4,00/7,00/10,00 i definició automàtica i estabilitat de la lectura.
- Manual amb tampons predeterminats a pH 4,00/7,00/10,00 i definició manual de l'estabilitat de la lectura.
- També es pot introduir un valor de calibratge teòric sense haver d'utilitzar cap tampó (Nerst)

Tant el calibratge automàtic com el manual si fan servir un únic tampó, aquest tampó correspon al de pH 7. En un cas l'instrument és qui confirma el valor de pH un cop detecta que s'ha estabilitzat la lectura, en canvi, l'altre opció ha de ser el mateix analista qui quan veu que s'ha estabilitzat la lectura anota el valor de pH. El calibratge realitzat amb un únic buffer ens serveix només per a corregir el potencial d'asimetria de l'elèctrode.

Generalment calibrem amb dos tampons, perquè així ens cobreix millor l'interval de treball, ja que el calibratge fet amb dos tampons ens compensa a més a més del potencial d'asimetria de l'elèctrode, el pendent o la pèrdua de sensibilitat de l'elèctrode. Per aquest motiu, ens dona més informació sobre l'estat de l'elèctrode.

Els resultats que s'han obtingut dels diferents calibratges i a més a més utilitzant les solucions buffer de pH 3,00 i pH 7,00 són els següents:

- Auto calibratge 2 tampons:

Potencial Asimetria	Eficiència
2.7 mV	122.39%

- Calibratge valor teòric:

Potencial Asimetria	Eficiència
0 mV	100%

- Auto calibratge tampó A/B:

Potencial Asimetria	Eficiència
4.59 mV	97.72%

Els criteris de calibratge del FLASH segons la seva guia ràpida són els següents:

EFICIÈNCIA entre 85% i 110%.

ASIMETRÍA entre -20 i 20 mV

El calibratge amb el valor teòric seria una hipòtesi del que tindria lloc en una situació que fos ideal, però en el món real això no existeix, i per tant entenem que és com una aproximació, per això aquesta opció se'ns queda descartada, vist que no estariem treballant en una situació que fos real. Per últim, l'auto calibrat amb 2 tampsón dona un valor d'eficiència molt per sobre del permès per tant quedarà automàticament descartat.

Si comparem els resultats que ens donen els dos calibratges que podem acceptar (auto calibratge tampó A/B i el calibratge amb un valor teòric) veiem que ens dona valors que són força similars, i s'observa que no hi ha diferències significatives.

	Auto calibratge tampó A/B	Calibratge amb un valor teòric
RM007	3.22	3.24
RM008	3.48	3.49
RM016	3.02	3.03
RM032	2.86	2.88

Taula 14: Resultats dels diferents calibratges amb el FLASH usant buffers de pH3 i pH7

7.2.8 Influència del calibratge

CRISON						
Calibratge1:	Pot As:	13,9	Pd:	57,12	Sens:	97,87
Materials de referència						
RM001	RM004	RM007	RM008	RM016	RM032	
3,82	2,82	3,33	3,63	3,12	2,95	
Calibratge2:	Pot As:	11,1	Pd:	57,94	Sens:	99,07
Materials de referència						
RM001	RM004	RM007	RM008	RM016	RM032	
3,73	2,80	3,28	3,58	3,09	2,93	
FLASH						
Calibratge1:	Pot As:	3,71	Pd:	X	Sens:	96,80
Materials de referència						
RM001	RM004	RM007	RM008	RM016	RM032	
3,77	2,77	3,28	3,58	3,08	2,92	
Calibratge2:	Pot As:	4,08	Pd:	X	Sens:	97,08
Materials de referència						
RM001	RM004	RM007	RM008	RM016	RM032	
3.71	2.75	3.24	3.52	3.06	2.92	

Taula 15: Comparació dels diferents calibratges

En la **taula 15** ens queda demostrat que la variació del calibratge no afecta a la mesura sempre i quan es compleixin els criteris d'acceptació establerts, a més a més també s'observa que per molt alta que tinguem la sensibilitat/eficiència no vol dir que sempre el valor mitjà obtingut s'apropi més al valor de referència.

Per exemple amb l'equip 1 tenint una sensibilitat del 97,87% ens dona un valor del RM001 del 3,82 en canvi amb una sensibilitat del 99,07% de sensibilitat el RM001 ens dona 3,73 un valor molt més baix del esperat. ($V_{\text{RefRM001}} = 3,79$)

El que ens afecta a l'hora de donar el resultat d'una mesura són les condicions en que es manipula aquella mostra i si la mesura es du a terme en les condicions adequades, com ha quedat ja demostrat anteriorment.

7.3 Resultats finals

Finalment s'ha descartat la possibilitat de fer la comparativa entre els dos aparells, després de molts canvis i solucions que s'han intentat aplicar el mesurador automàtic FLASH seguia sense donar bons resultats, pel que s'ha decidit fer la validació del pH únicament amb el mesurador automàtic CRISON, que és l'aparell d'ús habitual, atès que, a causa del poc temps que ens queda no s'ha pogut esperar que la casa del FLASH ens donés una solució al problema de l'aparell o a investiga més sobre el funcionament del equip, degut a que és nou i encara no s'ha fet servir mai.

Amb els resultats que s'han pogut obtenir podem veure clarament que els dos equips no són per a res comparables, donat que el FLASH dona molt per sota i en alguna ocasió fins i tot ha donat una diferència major de 0,1.

Per tant ens centrarem únicament amb els resultats que hem obtingut amb l'equip 1 per acabar de realitzar la validació d'aquest paràmetre.

	RM001	RM004	RM007	RM008	RM016	RM032
Valor de ref.	3.79	2.83	3.30	3.61	3.10	2.95
Incertesa del MRC	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Mitjana	3.745	2.795	3.278	3.596	3.087	2.937
Número de mostres	11	12	19	19	22	22
Repetibilitat (r)	0.010	0.008	0.011	0.006	0.005	0.005
Nº de repeticions	2	2	2	2	2	2
Reproductibilitat (R)	0.056	0.033	0.043	0.025	0.026	0.026
Exactitud	98.81%	98.78%	99.33%	99.62%	99.58%	99.56%
Índex de compatibilitat	2.54	2.51	1.98	1.82	1.73	1.72
Incertesa combinada	0.051	0.034	0.026	0.019	0.020	0.020
Incertesa expandida	0.10	0.07	0.05	0.04	0.04	0.04

Taula 16 Resultats finals dels MRC RM001, RM004, RM007, RM008, RM016 i RM032 amb el CRISON

Com es pot observar en la **taula 16**, no en tots els casos s'han agafat el mateix nombre de dades, això és així perquè dels materials de referència RM001 i RM004, no disposàvem de més quantitat per poder seguir fent les proves, i s'ha considerat que amb 11-12 parells de valors no podríem tenir una representació significativa de com funciona aquest mètode en aquell rang de treball. En canvi, de la resta dels materials tenim alguns més, de 19 – 22 parells de valors.

Perquè puguem acceptar o donar per vàlids un conjunt de resultats en el que ens hem de fixar és amb l'índex de compatibilitat. Aquest índex, ens indica si el valor mitjà de cada resultat obtingut, és comparable amb el valor de referència que ens dóna aquell material en concret. Per la qual cosa, quan més gran resulta ser aquest índex, menys comparables són aquests resultats.

A diferència de la **taula 7**, en la **taula 16** podem observar que els índexs de comparació han disminuït significativament, ja que han passat d'un valor superior a 4 a un valor gairebé o inferior a 2. Pel que els resultats obtinguts i les modificacions que s'han realitzat sembla que han resultat efectives.

Els índexs de compatibilitat dels dos primers materials de referència (RM001 i RM004) donen una mica més alts de 2, i més alts que la resta de materials de referència, això és degut al comentat anteriorment, que el nombre de resultats obtinguts, és inferior als resultats que s'han obtingut, i per tan no són de tan bona qualitat, atès que al principi de realitzar els assajos no es van tenir en compte una determinada sèrie de coses que podrien afectar a la precisió de la mesura: la contaminació del material de referència, pèrdua de la mostra en canviar el material d'un vas a un altre, posició de l'elèctrode...

Un altre de les coses que cal destacar d'aquests resultats és que les incerteses dels materials de referència RM007, RM008, RM016, i RM032 aproximadament donen igual 0,04 estimant una incertesa global per a tots els rangs.

A més a més, si ens fixem, la Reproductibilitat ens ha millorat força, vist que ens dóna un valor més baix que el que ens ha sortit a la **taula 7**, aleshores significa que el nostre mètode ha millorat i que obtenim resultats més semblants al valor de referència, sempre i quan, es tinguin en compte totes les modificacions i correccions que s'han realitzat, aleshores obtindrem bons resultats tot i canviar un dels paràmetres que afecten al mètode, en aquest cas és el dia.

A diferència de la Reproductibilitat, la Repetibilitat ens dóna molt més baixa, vist que en mesurar per duplicat una mostra de pH la variació que hi ha entre la primera i la segona mesura és mínima, gràcies a que la mostra no necessita d'una manipulació molt precisa a l'hora de realitzar la mesura.

Caldrà destacar que la Reproductibilitat que calculem amb els materials de referència no és la mateixa Reproductibilitat a l'hora de calcular-la pels exercicis interlaboratori, atès que conceptualment es refereixen a coses diferents i per tan les interpretem també de manera diferent.

La reproductibilitat dels exercicis interlaboratori, és la que avalua al nostre laboratori que obtingui valors propers al valor de referència de la mostra que rebem, pel que en cap moment es tracta de la mateixa mostra, però sí del mateix mètode i equip. Pel contrari, en els MRC el que valorem és la desviació intermitjà que hi ha entre els valors obtinguts en unes determinades condicions i uns altres variant-ne aquestes condicions, però sempre de la mateixa mostra.

8. CONCLUSIONS

Finalment no s'ha pogut fer la comparació dels dos aparells, degut a que no hi ha hagut manera de solucionar el problema de l'elèctrode de l'equip2, i per tant, la validació s'ha fet únicament de l'equip1. El problema que hi ha hagut amb el FLASH és que el valor del pH sempre ens donava per sota del valor de referència, tot i haver fet els canvis dels buffers i els materials de referència.

Pel que fa als calibratges, s'ha pogut veure que sempre que el potencial d'asimetria, el pendent i la sensibilitat / eficiència entrin dins dels criteris d'acceptació ens proporcionaran bons resultats. Pel que fa al pendent no hi ha cap criteri específic establert, però després de fer una recerca bibliogràfica s'ha vist que el pendent, suposant un comportament ideal a 25 °C, hauria de ser 59,16 mV/unitats de pH, per tant ens hauria de donar un valor que estigués al voltant d'aquest.

Basant-se en els exercicis interlaboratoris s'ha pogut veure que el mètode funciona al nostre laboratori, almenys des de l'any 2017, que és des d'on s'han començat a fer la recopilació de les dades. Si ens fixem en els gràfics de control d'aquests exercicis, es pot veure com finalment el mètode està sota control en els 3 rangs descrits.

Es pot veure com quasi tots els punts es troben en l'interval del gràfic $y = -2$ fins $y = +2$, a més, molts d'ells properes a la línia central $y = 0$, per tant, basant-nos en la definició de que se'n diu que un procés està sota control o en estat de control quan la característica de qualitat observada en un procés varia de forma estable al voltant d'un valor fix en aquest cas $y = 0$.

A més, basant-nos amb els resultats i càlculs obtinguts anteriorment d'aquests exercicis, s'ha vist que la incertesa d'aquests correspon a 0,04.

En la part de la validació, finalment s'han descartat els materials de referència RM001 i RM004, a causa de la falta d'una alíquota raonable per a poder realitzar la mesura en les condicions adients i obtenir un major nombre de resultats. Per tant s'ha acabat de completar la recollida de dades amb la resta dels materials de referència (RM007, RM008, RM016 i RM032) dels quals després de realitzar els càlculs pertinents, s'ha obtingut una incertesa d'aproximadament 0.04 coincidint així amb la incertesa dels exercicis d'intercomparació.

Malgrat coincidir amb aquest valor de 0.04 li donarem al nostre mètode una incertesa de 0,05, degut a que en algun dels materials de referència no era exactament 0,04, per tant, d'aquesta manera cobrim tot el rang i així evitem predir un resultat erroni.

Respecte aquest valor d'incertesa que donem de 0,05, podríem pensar que a simple vista si que s'hagués pogut realitzar una comparativa entre els dos equips, vist que a la **taula 13** en alguns casos ens dona un valor inferior o igual al 0,05 de diferència. Tot i això, a l'hora de mira la compatibilitat dels resultats dels valors mitjans obtinguts amb l'equip 2, i el valor de referència del material certificat, ens sortia que no eren compatibles, per tant s'ha hagut de deixar de banda la comparació per aquesta raó.

S'ha establert el criteri de que entre dos duplicat hi pot haver com a màxim una diferència de $\pm 0,05$. A més també s'ha establert un criteri d'acceptació per al calibratge que ens hauria de donar un potencial que rondi entre $\pm 20,0$ mV, un pendent que estigui al voltant del pendent ideal que té un valor de 58,0 mV a 20°C i una sensibilitat que estigui entre el 95% - 105%.

Des d'un principi la intenció era estudiar un interval de 2,83 fins a 3,79, però al final com s'han hagut de descartar els materials RM001 i RM004 que eren els dos extrems, s'ha hagut d'escurçar aquest interval, vist que no s'han pogut recollir un nombre de dades suficient per tenir valors representatius. Per tant finalment l'interval que s'ha pogut arribar a estudiar comprèn de 2,95 fins a 3,63.

Per acabar de completar la validació del pH faltaria fer un recull de dades des del laboratori de Vilafranca, atès que en considerar-se com un únic laboratori a l'hora de realitzar qualsevol procés acreditatiu, és necessari obtenir diferents dades de pH des d'aquell laboratori, per tal de poder-les ajuntar amb les que s'han obtingut al laboratori de Reus, i així poder-ne realitzar una comparativa per veure si s'obtenen resultats semblants i comparables i finalitzar el procés de validació d'aquest paràmetre.

9. BIBLIOGRAFIA

1. Chivite, J.; Raventós, M.; Castro, E. Informe Técnico. Gestión de pH en el vino de calidad. *Origen, importancia y factores de variación de la acidez y del pH: visión general de la problemática de la disminución de la acidez de los vinos*; Fundación para la cultura del vino: Madrid, 2005. pg 9 - 15
2. Asociación Española de Normalización (UNE) ISO/IEC 17025:2017, Maig del 2018. Requisitos generales para la competencia de los Laboratorios de ensayo y calibración. Comité CTN 66 pg 1 – 41
3. OiV; *Compendium of international methods of analysis pH*. Ed: 2020, pH Method OIV-MA-AS313-15 Type I method. pg 1 – 3
4. García, J. Técnicas analíticas para vinos. *Cap1: Acidez*. Ed. GAB: Barcelona, 1990. pg 1.30 – 1.33
5. Lawn, R.; Prichard, E. Practical Laboratory Skills Training Guidehs. Measurement of pH. *What is pH? ; Principles Underlying the Measurement of pH*. Published for the LGC: Teddington, 2003; pg 1-3
6. Usseglio-Tomasset, L. Química enológica. *Conceptos de química general*. Ed. Mundiprensa: Barcelona, 1998; vol.1, pg 27 - 31
7. Sanchez, E.; Wilkes, T. Practical laboratory skills for molecular biologists. Annals of Internal Medicine. *Mesuring pH*. Ed. Acknowledgement: UK, 2016. vol. 174, pg 47 - 57
8. **Crison Instruments** Disponible en:
<http://www.crisoninstruments.com/index.php?module=11&seccio=34&lang=es>
14 de juny del 2021
9. Toledo, M. A GUIDE TO pH MEASUREMENT - the theory and practice of laboratory pH applications.
10. Luceño, A.; González, F.J. Métodos estadísticos para medir, describir y controlar la variabilidad. *Calidad y Monitorización de Procesos*. Universidad de Cantabria: Santander, 2006; pg 255 - 257
11. Sierra, I.; Gómez, S.; Pérez, D.; Morante, S.; Analisis Instrumental. *Algunos términos fundamentales asociados al Análisis Química*. Ed. Netbiblo: Oleiros (La Coruña), 2009; vol.1, Pg 5-12
12. Chacón, J. Prácticas Recomendadas Para Determinar Y Reportar la Incertidumbre de Las Mediciones en Química Analítica. *Definiciones*. Ed. Universidad de Costa Rica: Costa Rica, 2004; pg 4 - 14

10. ANNEX

Fórmules que s'han utilitzat →

Exactitud	Límit de repetibilitat	Límit de reproductibilitat
$E(\%) = \frac{\bar{X}_i}{V_R} 100$	$r = 2.8 S_r$	$R = 2.8 S_R$
Índex de compatibilitat	Incertesa del material Material de referència	Incertesa de la reproductibilitat
$IC = \frac{ V_{MRC} - \bar{X}_i }{\sqrt{u_{MRC}^2 + \left(\frac{S_R}{\sqrt{n_R}}\right)^2}} \leq 2$	$u_{MRC} = \frac{U_{MRC}}{k_{MRC}}$	$u_R = \frac{S_R}{\sqrt{n_R}}$
Incertesa de la mitja	Incertesa de la correcció no realitzada	Incertesa combinada
$u_\sigma = \frac{S_R}{\sqrt{n_{avui}}}$	$u_{corr} = \frac{E \cdot V_{avui}}{100 \cdot \sqrt{3}}$	$u_c = \sqrt{u_{MRC}^2 + u_R^2 + u_\sigma^2 + u_{correc}^2}$
Incertesa expandida	Coefficient de variació	Repetibilitat
$U = K \cdot u_c \quad (K=2; 95\%)$	$CV = \frac{S_i}{X_i} \times 100$	$S_r = \sqrt{\frac{\sum S_i^2}{n_{parells}}}$
Test de compatibilitat		z-score
$t_{cal} = \frac{ \bar{d}_i }{S_{d_i} / \sqrt{n_i}}$	$\frac{U_{V_{Ri}}^2}{(S_{inter} / \sqrt{N_{Labs}})^2}$	$z_i = \frac{x_i - \bar{X}}{S}$