

METROLOGÍA APLICADA AL ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA COMO MEDIO PARA PROTEGER AL CONSUMIDOR

Centro de Investigación y Control de la Calidad

CICC

DEPARTAMENTO DE CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS



GOBIERNO DE ESPAÑA

MINISTERIO DE CONSUMO

SECRETARÍA GENERAL DE CONSUMO Y JUEGO

DIRECCIÓN GENERAL DE CONSUMO

CICC



CICC

El Centro de Investigación y Control de la Calidad (CICC) perteneciente al Ministerio de Consumo realiza análisis, pruebas y ensayos a distintos productos, tanto alimenticios como industriales, que puedan ponerse a disposición de los consumidores.

Su objeto es verificar la calidad, la seguridad y la veracidad de la información presentada en el etiquetado y de que dichos productos se adecuen a las diferentes reglamentaciones y normas que les sean aplicables.



Departamento de Cromatografía Líquida

El departamento de Cromatografía Líquida tiene como objetivo aportar al conjunto del laboratorio un soporte analítico y científico eficaz, desarrollando las técnicas de ensayo que requieren de una instrumentación más específica.

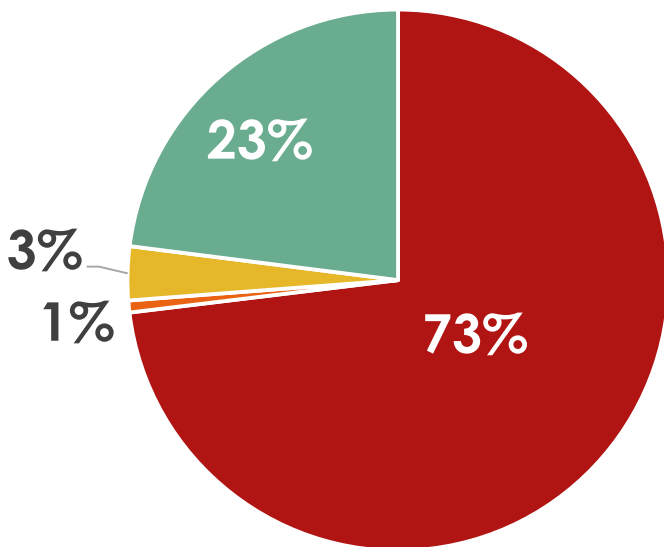
Trabaja bajo la Norma de Calidad internacional **UNE-EN ISO/IEC 17025:2017** dentro del sistema de garantía de calidad implantado en el centro como política general.



Origen de las muestras analizadas en el Departamento de HPLC

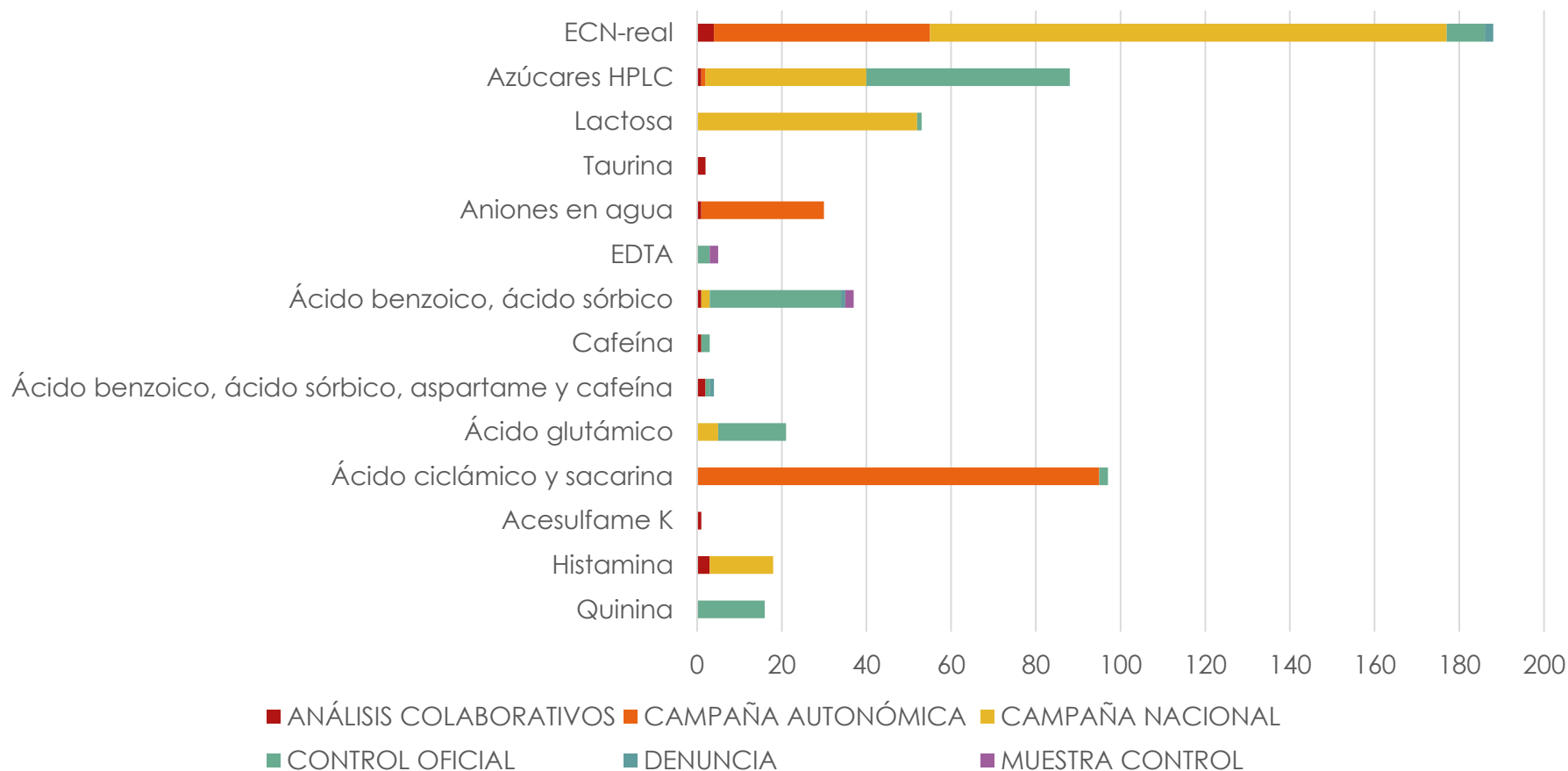
2021

En el año 2021 se analizaron 561 muestras:



- Campañas (410)
- Denuncias (4)
- Análisis colaborativos (18)
- Muestras de control oficial (129)

Determinaciones realizadas en 2021



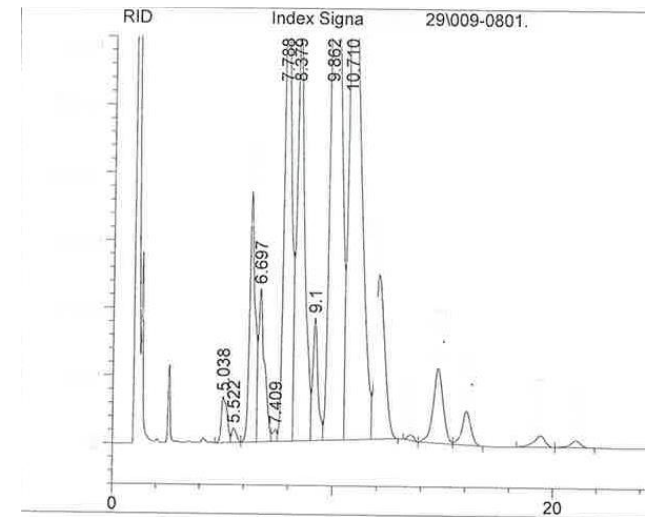
Campañas 2021

- ❑ El año 2021, el laboratorio de cromatografía líquida participó en 10 campañas:
 - ❑ Determinación de ECN-42 en aceite de oliva (una campaña nacional y otra autonómica).
 - ❑ Determinación de lactosa en productos sin lactosa (campaña nacional).
 - ❑ Determinación de azúcares en bollería industrial (campaña nacional).
 - ❑ Determinación de histamina en pescado (campaña nacional).
 - ❑ Determinación de ciclamato, sacarina y azúcares en bebidas refrescantes (campaña autonómica).
 - ❑ Determinación de aniones en agua envasada (campaña autonómica).
 - ❑ Determinación de azúcares en yogures (campaña autonómica).
 - ❑ Determinación de EDTA en conservas vegetales y salsas (campaña autonómica).
 - ❑ Determinación de quinina en tónicas (campaña autonómica).



ECN 42

- ▶ La determinación más frecuente del departamento es el análisis del Número de Carbonos Equivalente (ECN real) en aceite de oliva para comprobar si ha sido adulterado con la adición de aceites de semillas.
- ▶ En 2021 se analizaron 188 aceites de los cuales, sólo uno, incumplió la legislación (Diferencia ECN 42 \leq |0,20|)



Lactosa

Es el disacárido típico de la leche.

Es muy utilizado en la industria alimentaria como espesante, potenciador de sabor, que sirve para conservar la humedad y esponjosidad y como edulcorante por su índice glucémico bajo.

Importancia del análisis:

Debido a sus múltiples aplicaciones se añade a todo tipo de alimentos.

Un importante sector de la población ha desarrollado intolerancia a la lactosa.

Histamina

Amina biógena procedente de la descomposición del aminoácido histidina, causante de cefaleas, náuseas, vómitos, hipotensión, inflamación de la piel y urticaria.

- ❑ En pescados, la presencia de histamina indica mala conservación (descomposición).
- ❑ En vinos (tintos), aparece por la acción biológica de las bacterias lácticas en mostos pobres en nitrógeno fácilmente asimilable.

Determinación de aniones en agua envasada

Se analiza en aguas minerales naturales y de manantial para comprobar que la composición cumple con el etiquetado.

La composición química de las sales en aguas minerales debe permanecer constante.

La clasificación de las aguas minerales (fuerte, débil, muy débil) depende de la composición de sales.

Esto es importante debido a que determinadas personas necesitan tener una dieta baja en sodio o en sales minerales por cuestiones sanitarias (problemas cardiacos, insuficiencia renal, ...).

EDTA

El EDTA se utiliza en alimentos como secuestrante de metales para prevenir la oxidación lipídica o bien como estabilizante del color y sabor.

Mayonesas, salsas, verduras y legumbres en tarro de vidrio, frutas enlatadas, moluscos en conserva y marisco congelado.

En grandes dosis provoca vómitos, diarrea, dolores de estómago, problemas de coagulación y micropérdidas de sangre en la orina.

La intoxicación alimentaria por EDTA es muy complicada debido a la dosis permitida en los alimentos.



Metodología seguida en el análisis

- ❑ Procedimientos normalizados de trabajo (PNTs)
- ❑ Validación de métodos
- ❑ Trazabilidad de las medidas
- ❑ Equipos
- ❑ Aseguramiento de la calidad
 - ❑ Aseguramiento interno de la calidad
 - ❑ Aseguramiento externo de la calidad
- ❑ Auditorías



Procedimientos normalizados de trabajo (PNTs)

- ❑ El laboratorio de control oficial de alimentos debe seguir y tener definida por escrito la sistemática para llevar a cabo un análisis mediante procedimientos normalizados de trabajo (PNTs).
- ❑ PNTs pueden proceder de:
 - ❑ Métodos oficiales
 - ❑ Métodos de organismos internacionales de prestigio
 - ❑ Métodos internos

Validación de métodos

Validación del método Determinación de Lactosa
Cálculo de los parámetros de precisión

Promedio de cada condición por niveles

Desviación estándar de cada condición por niveles

Validación del método Determinación de Lactosa
Cálculo de los parámetros de Exactitud

Exactitud al Nivel 1	96,2%	Exactitud al Nivel 2	99,4%	Exactitud al Nivel 3	98,6%	Exactitud al Nivel 4	
Cumple AOAC de recuperación	95,0%	Cumple AOAC de recuperación	90,0%	Cumple AOAC de recuperación	90,0%		
	105,0%		107,0%		107,0%		

- ❑ Ob
- y p
- ver
- ❑ Lo
- ver

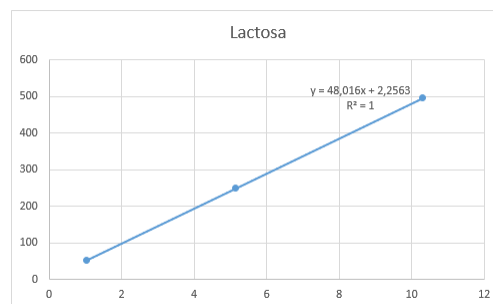
Condición	n	Nivel 1				Nivel 2				Nivel 3				Nivel 4			
		Valor de ref.	Resultado	Dif. Rel	Exactitud promed.	Valor de ref.	Resultado	Dif. Rel	Exactitud promed.	Valor de ref.	Resultado	Dif. Rel	Exactitud promed.	Valor de ref.	Resultado	Dif. Rel	Exactitud promed.
1	1	0.10	0.09	-7.7%	-6,5%	0.05	0.05	-4.3%	-5,4%	0.01	0.01	6.2%	3,0%				
	2	0.10	0.09	-5.4%		0.05	0.05	-6.4%		0.01	0.01	-0.2%					
	3																
	4																
	5																
	6																
	7																
	8																
	9																
	10																
2	1	0.10	0.10	0.3%	0,6%	0.05	0.05	-8.0%	-9,4%	0.01	0.01	2.1%	6,3%				
	2	0.10	0.10	0.9%		0.05	0.04	-10,8%		0.01	0.01	10,5%					
	3																
	4																
	5																
	6																
	7																
	8																
	9																
	10																
3	1	0.10	0.09	-8.2%	-7,3%	0.05	0.05	-4.0%	-5,1%	0.01	0.01	-14,1%	-10,0%				
	2	0.10	0.09	-6.4%		0.05	0.05	-6.3%		0.01	0.01	-6.0%					
	3																
	4																
	5																
	6																
	7																
	8																
	9																
	10																
4	1	0.10	0.09	-7.4%		0.05	0.05	-6.5%		0.01	0.01	6.6%					
	2	0.10	0.10	-4.3%		0.05	0.05	-6.6%		0.01	0.01	5.8%					
	3																

dad
de

Trazabilidad de las medidas

- ▶ En cromatografía de líquidos se utilizan diferentes tipos de materiales de referencia: patrones de calibración para elaborar la curva de calibrado, muestras que tengan valores de referencia establecidos, muestras de ensayo que han sido adicionadas con un patrón del analito con certificado de análisis.

Lactosa			
	Tr	(mg/l)	Área
P1			
P2	8,578	1,03	51,752
P3	8,614	5,15	249,4682
P4	8,605	10,3	496,8527
P5			
Desvest Tr	m	o.o.	R ²
0,0187	48,016	2,256	1,000000



Equipos

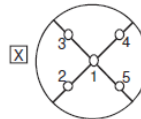
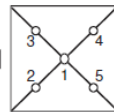
ESP-Metro-2023-01

- Lpi** - Valor de masa convencional, según su certificado de calibración.
- Conventional mass value, according to its calibration certificate.
- si** - Desviación típica / Typical deviation.
- Ccall** - Corrección de calibración / Calibration correction.
- u (C)** - Incertidumbre típica / Typical uncertainty.
- U (C)** - Incertidumbre expandida / Expanded uncertainty.

▶ Lc
 ▶ pi
 ▶ ca
 ▶ G
 ▶ pc
 ▶ La
 ▶ er

Nominal (g) / Nominal (g)	0,01	0,1	1	10	100	120	140	160	180	200
Lpi (g)	0,009999	0,100008	0,999994	9,999996	100,000053	120,000094	140,000100	160,000073	180,000114	200,000120
Indicaciones obtenidas Obtained indications Lij (g)	0,0099	0,1001	1,0001	10,0000	100,0001	120,0002	140,0002	160,0002	180,0003	200,0001
	0,0099				100,0000					200,0001
	0,0099				100,0001					200,0000
	0,0099				100,0001					200,0001
	0,0099				100,0001					200,0001
	0,0100				100,0000					200,0000
	0,0099				100,0001					200,0001
	0,0100				100,0001					200,0001
	0,0099				100,0001					200,0002
	0,0100				100,0001					200,0001
Valor medio \bar{L} (g) / Average (g)	0,00993	0,10010	1,00010	10,00000	100,00008	120,00020	140,00020	160,00020	180,00030	200,00009
si (mg)	0,048	---	---	---	0,042	---	---	---	---	0,057
Ccall (mg)	0,07	-0,09	-0,11	0,00	-0,03	-0,11	-0,10	-0,13	-0,19	0,03
u(C)	0,045	0,071	0,073	0,081	0,146	0,203	0,253	0,263	0,315	0,272
U(C)	0,10	0,20	0,20	0,20	0,30	0,50	0,60	0,60	0,70	0,60

Excentricidad (g) / Eccentricity (g)		
Nominal: / Nominal:	100	
Posición en el plato / Position in the platform	Serie 1 / Series 1	Serie 2 / Series 2
(1) Centro / Center	100,0000	100,0000
(2) Inferior-izquierda / Lower-left	99,9998	99,9999
(3) Superior-izquierda / Upper-left	100,0000	100,0000
(4) Superior-derecha / Upper-right	100,0003	100,0002
(5) Inferior-derecha / Lower-right	100,0001	100,0001
Diferencia (Serie 1-2) / Difference (Series 1-2)	0,0003	0,0002
Máxima diferencia: / Maximum difference:	0,0003 gramos / grams	



Según PNT 0778 para Balanzas analíticas

Tolerancia:

De 0,001 g a <0,5 g : 0,5 mg

De 0,5 g a <25 g : 2,0 mg

De 25 g a 200 g : 4,5 mg

Calibración aceptada si $U + \{C\} \leq Tol$

Evaluación correcta

Trescal

Certificado Nº (Certificate Nº) ESTEM-TOL-CI-22046227
Página (Page) 4 / 4

OS,
 el
 ionando

MA-9-2022
2022
Rev.



GOBIERNO DE ESPAÑA

MINISTERIO DE CONSUMO

SECRETARÍA GENERAL DE CONSUMO Y JUEGO

DIRECCIÓN GENERAL DE CONSUMO

CICC



Aseguramiento de la calidad

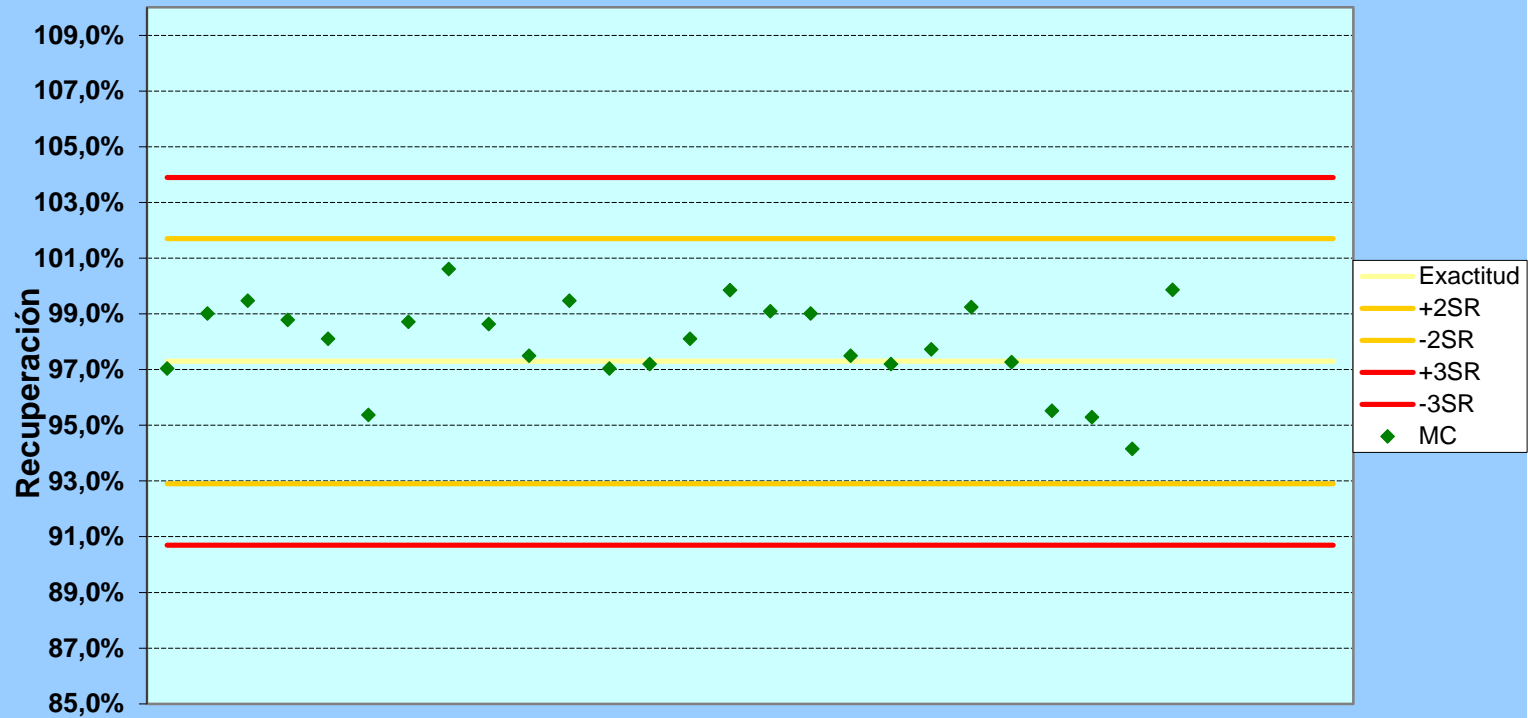
Conjunto de acciones planificadas y sistemáticas implantadas dentro del sistema de calidad del laboratorio para cumplir con los requisitos de calidad.

- ❑ Interno: muestra control.
- ❑ Externo: ejercicios de intercomparación.

Aseguramiento interno de la calidad

Gráfico de control de Shewhart

PNT nº0785 DETERMINACIÓN DE ACESULFAME K POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA EFICACIA



Aseguramiento externo de la calidad

INFORME INDIVIDUAL



GSCA-1/2021-Aguas de consumo humano y continentales

Organizador: GSC

Fecha última revisión: 31/03/2021

Participante: 38 - CENTRO DE INVESTIGACION Y CONTROL DE LA CALIDAD

Muestra	Parámetro	Res. 1	Res. 2	Media	Evaluación / Z-Score	V. Asignado	Sigma Obj.
MC	Cloruros (mg/L)	53,41	53,56	53,49	-0,16	54,11	4,0586
MC	Conductividad a 20°C (µS/cm)	1044	1044	1044	0,01	1043	104,32
MC	Fluoruros (mg/L)	1,04	1,07	1,06	-0,46	1,11	0,1106
MC	Fosfatos (mg/L de ion fosfato)	9,6	10,5	10,1	-1,45	11,8	1,176
MC	Nitratos (mg/L)	42,45	42,26	42,36	0,11	42,01	3,1510
MC	Nitritos (mg/L)	0,55	0,54	0,55	-0,26	0,56	0,0559
MC	pH (upH)	7,44	7,46	7,45	0,56	7,39	0,1000
MC	Sulfatos (mg/L SO4)	330,0	330,5	330,3	0,14	326,9	24,518



GOBIERNO DE ESPAÑA

MINISTERIO DE CONSUMO

SECRETARÍA GENERAL DE CONSUMO Y JUEGO

DIRECCIÓN GENERAL DE CONSUMO

CICC



Conclusiones

- ❑ Con campañas de control de mercado y evaluación de las denuncias de consumidores, el laboratorio contribuye al control oficial de los alimentos y productos industriales y a proteger al consumidor frente a posibles fraudes.
- ❑ Revisando los datos obtenidos en el departamento de cromatografía de líquidos, se aprecian en las muestras analizadas, muy pocos incumplimientos.
- ❑ Por tanto, se observa un elevado cumplimiento de la legislación en materia alimentaria y de protección al consumidor.

Gracias por su atención



rocchiá

► igarcialo@consumo.gob.es



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE CONSUMO

SECRETARÍA GENERAL
DE CONSUMO Y JUEGO

DIRECCIÓN GENERAL
DE CONSUMO

CICC

 congreso español de
metrología
m 22