

Protocolo FTIR

TESTE INTERLABORATORIAL PARA EQUIPAMENTOS FTIR

VINHO LICOROSO - DEZEMBRO / 2003

Elaborado por: José Luís Moreira

Para:

ALABE ASSOCIAÇÃO
DOS LABORATÓRIOS
DE ENOLOGIA

1. Objectivo

Este teste interlaboratorial tem por objectivo testar a reprodutibilidade dos equipamentos FTIR para vinhos e proporcionar uma valiosa ferramenta no controlo de qualidade dos resultados para os diversos participantes do Protocolo FTIR.

Optou-se também por realizar, em conjunto com o teste para equipamentos FTIR, um teste interlaboratorial para métodos de análise à bancada, com o objectivo de reforçar a validade dos valores considerados como referência para o equipamento FTIR.

2. Participação no Teste

Membros do Protocolo	Análise por FTIR	Análise à bancada
A.A.Cálem S.A.	✓	✓
Adega Cooperativa de Borba		
Adega Cooperativa de Ponte de Lima		
Agroeno – Prestação de Serviços à Agricultura		
ALABE – Associação dos Laboratórios de Enologia		
CADE, S.A. - Herdade do Monte da Ribeira		
Caves D. Teodósio		
CVRVV		
CVR Alentejana		
CVR da Estremadura		
CVR do Dão		
CVR Ribatejana		
CARMIM - Cooperativa Agrícola de Reguengos de Monsaraz		
DRA da Beira Litoral - Estação Vitivinícola da Bairrada		
Finagra, S.A. - Herdade do Esporão	✓	✓
IVV - Unidade Laboratorial de Gaia		✓
INIAP/EVN		
Manuel D. Poças Jr.	✓	✓
Sogrape - Vinhos, S.A.	✓	✓

3. Procedimento

3.1. Amostras

A amostra utilizada neste teste interlaboratorial foi um Vinho Licoroso e as alíquotas foram preparadas pela empresa Manuel D. Poças Jr.. As alíquotas foram preparadas segundo o procedimento de preparação de amostras piloto do Protocolo FTIR.

3.2. Teste interlaboratorial para equipamentos FTIR

3.2.1. Equipamento de análise e Calibração

O teste interlaboratorial para equipamentos FTIR de análise consistiu num ensaio para qualquer equipamento FTIR equipado com uma calibração à escolha do participante.

3.2.2. Parâmetros analisados

Os parâmetros analisados foram: Massa Volúmica, Título Alcoométrico Volúmico, Extracto Seco Total, Açúcares Totais, Acidez Total, Acidez Volátil, SO₂ Total, pH, IPT, Cinzas Glicerol, Ácidos Tartárico, Málico e Láctico, Sulfatos densidades ópticas a 420 nm, 520 nm e 620 nm e Intensidade Corante.

3.3. Teste interlaboratorial para métodos de análise à bancada

3.3.1. Métodos de análise

A escolha dos métodos de análise à bancada ficou ao critério de cada laboratório participante.

3.3.2. Parâmetros analisados

Foram determinados os seguintes parâmetros por métodos de análise à bancada: Massa Volúmica, Título Alcoométrico Volúmico, Extracto Seco Total, Açúcares Redutores, Acidez Total, Acidez Volátil, SO₂ Total, pH, IPT, densidades ópticas a 420 nm, 520 nm e 620 nm e Intensidade Corante.

3.4. Análise estatística dos resultados

Em ambos os testes interlaboratoriais (para equipamentos FTIR e para métodos de análise à bancada) foi feita a análise de aberrantes através do teste de Grubbs (teste simples e duplo).

Para o teste interlaboratorial para equipamentos FTIR e para cada parâmetro, calculou-se o resultado médio: $\overline{DX5}$ no ensaio interlaboratorial Winescan/DX5 e \overline{FTIR} no ensaio interlaboratorial para qualquer equipamento FTIR e calibração à escolha. Calculou-se também, em ambos os casos, o intervalo de confiança da média para uma probabilidade de 95% (IC a 95%).

Para o teste interlaboratorial para métodos de análise à bancada e para cada parâmetro, calculou-se o resultado médio ($\overline{Bancada}$) e o respectivo intervalo de confiança para uma probabilidade de 95% (IC a 95%).

3.5. Apresentação dos resultados

São apresentados os resultados obtidos pelos laboratórios participantes em tabelas e sob a forma gráfica, incluindo os resultados do tratamento estatístico e os resultados obtidos por métodos à bancada.

3.6. Codificação dos resultados

Os resultados dos laboratórios participantes foram codificados, com um código diferente para a análise por FTIR e para análise à bancada, sendo a identificação de cada laboratório fornecida individualmente.

4.1. Resultados em Dezembro de 2003 (Análise com equipamento FTIR / Calibração à escolha)

Laboratório	Massa Volúmica (g/cm ³)	Título Alcoométrico Volúmico (% vol.)	Extracto Seco Total (g/dm ³)	Açúcares Totais ≤ 5 (g/dm ³)	Açúcares Totais > 5 (g/dm ³)	Acidez Total (g/dm ³)	Acidez Volátil (g/dm ³)	SO ₂ Total (mg/dm ³)	pH	IPT	Cinzas (g/dm ³)	Conductividade (mS/cm)	Glucose (g/dm ³)	Frutose (g/dm ³)	Glicerol (g/dm ³)	Cítrico (g/dm ³)	Tartárico (g/dm ³)	Málico (g/dm ³)	Láctico (g/dm ³)	Sórbico (mg/dm ³)	Sulfatos (g/dm ³)	Cloretos (g/dm ³)	d.o. 420 nm	d.o. 520 nm	d.o. 620 nm	Intensidade Corante	Tonalidade	
	A1	1,0244	19,22			82,90	2,93	0,04		3,42																		
A2	1,0197	<u>19,47</u>	119,7		94,31	3,89	0,26	64	3,59	31,4	2,14				4,80		1,40	1,90				0,665						
A3		19,24			100,5	2,62	0,17			3,73								1,98	0,49									
A4	1,0200	19,26				3,91	0,22	21	3,57	37,2													2,50	3,30	1,00	9,90		
<u>FTIR</u>	1,0214	19,30	119,7		92,56	3,34	0,17	43	3,58	34,3	2,14				4,80		1,40	1,94	0,49		0,665		2,50	3,30	1,00	9,90		
IC a 95%	0,00653	0,185			22,13	1,053	0,152	273,2	0,202	36,85								0,508										
<u>Bancada</u>	1,0204	19,28	120,6		104,0	4,04	0,23	17	3,57	36,4													3,24	4,26	0,98	7,50		

1) Teste estatístico de Grubbs compreendido entre os valores críticos para as probabilidades de 5% e 1%: valor isolado (sublinhado)

2) Teste estatístico de Grubbs superior ao valor crítico para as probabilidades de 1%: ~~valor aberrante~~ (riscado)

4.2. Resultados em Dezembro de 2003 (Análise à bancada)

Laboratório	Massa Volúmica (g/cm ³)	Título Alcoométrico Volúmico (% vol.)	Extracto Seco Total (g/dm ³)	Açúcares Redutores (g/dm ³)	Acidez Total (g/dm ³)	Acidez Volátil (g/dm ³)	SO ₂ Total (mg/dm ³)	pH	IPT	d.o. 420 nm	d.o. 520 nm	d.o. 620 nm	Intensidade Corante
B1	1,0200	19,30			4,13	0,25	18	3,61		3,25	4,27	1,01	
B2	1,0207	19,35	120,6	104,00	4,00	0,26	24	3,60					
B3	1,0210	19,32		112,00	3,94	0,32	<u>3</u>	3,58		3,26	4,22		
B4	1,0202	<u>19,10</u>		96,00	2,70	0,12	20	3,52					
B5	1,0202	19,33			4,09	0,18	21	3,55	36,4	3,20	4,30	0,95	7,50
<i>Bancada</i>	1,0204	19,28	120,6	104,00	4,04	0,23	17	3,57	36,4	3,24	4,26	0,98	7,50
IC a 95%	0,00052	0,127		19,873	0,137	0,096	10,1	0,046		0,08	0,10	0,38	

1) Teste estatístico de Grubbs compreendido entre os valores críticos para as probabilidades de 5% e 1%: valor isolado (sublinhado)

2) Teste estatístico de Grubbs superior ao valor crítico para as probabilidades de 1%: ~~valor aberrante~~ (riscado)

5.1. Representação gráfica dos resultados para os principais parâmetros no mês de Dezembro de 2003 (circuito FTIR e Análise à Bancada)

Legenda			
◆	Resultado aceite	—	Resultado médio (Winescan/DX5)
◆	Resultado isolado	—	Resultado médio (FTIR)
◆	Resultado aberrante	⋯	Resultado médio (Análise à bancada)
		—	Intervalos de confiança a 95% da média dos resultados

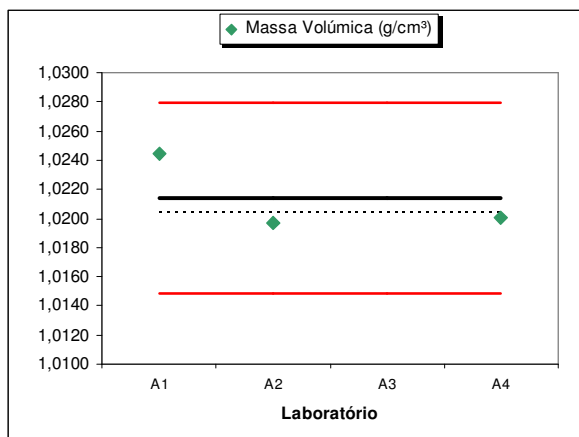


Fig. 1 - Resultados obtidos para a Massa volúmica (FTIR).

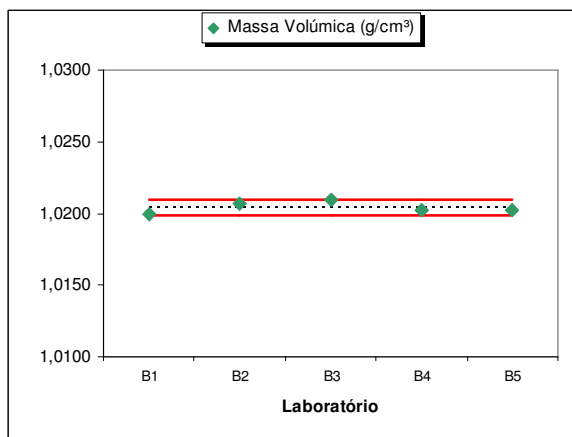


Fig. 2 - Resultados obtidos para a Massa volúmica (Análise à bancada).

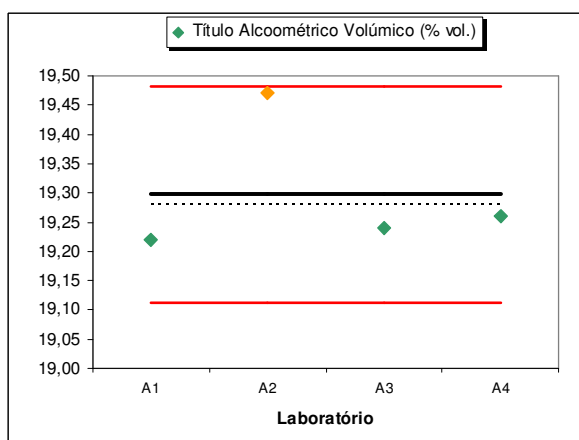


Fig. 3 - Resultados obtidos para o Título Alcoométrico Volúmico (FTIR).

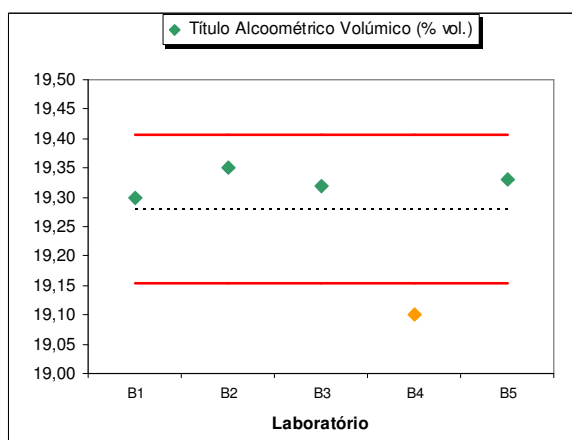


Fig. 4 - Resultados obtidos para o Título Alcoométrico Volúmico (Análise à bancada).

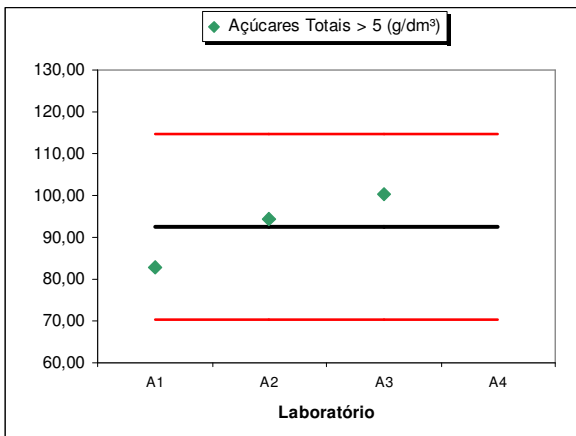


Fig. 5 - Resultados obtidos para os Açúcares Redutores (FTIR).

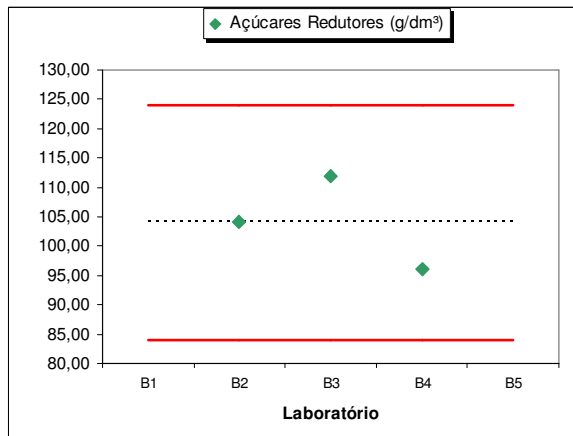


Fig. 6 - Resultados obtidos para os Açúcares Redutores (Análise à bancada).

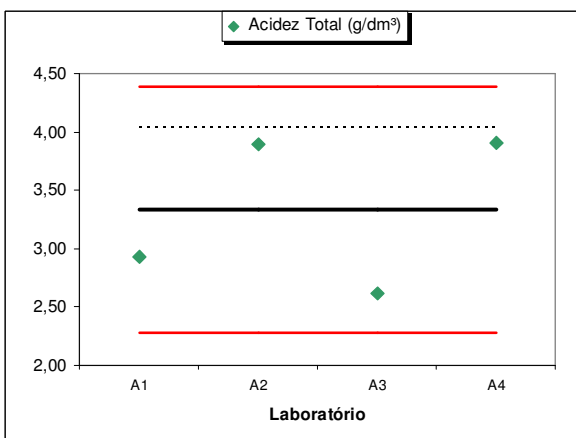


Fig. 7 - Resultados obtidos para a Acidez Total (FTIR).

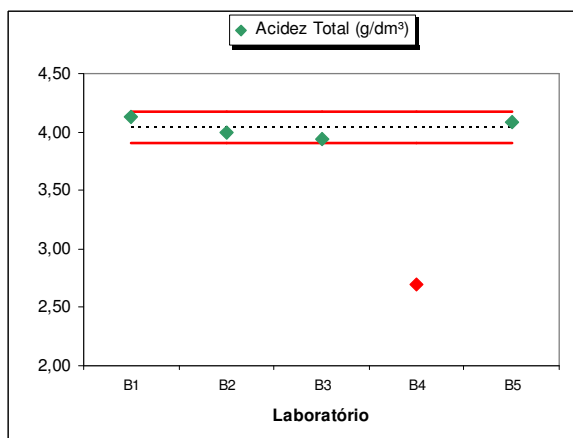


Fig. 8 - Resultados obtidos para a Acidez Total (Análise à bancada).

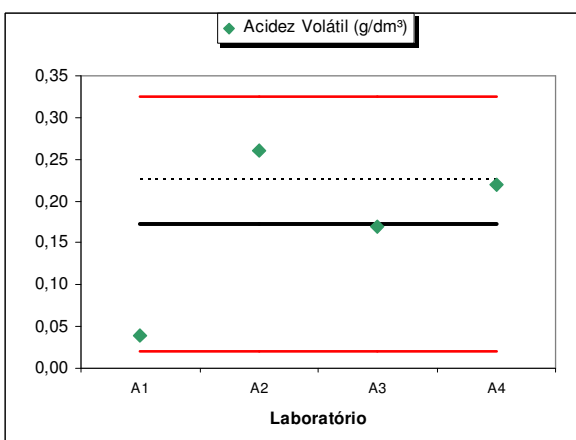


Fig. 9 - Resultados obtidos para a Acidez Volátil (FTIR).

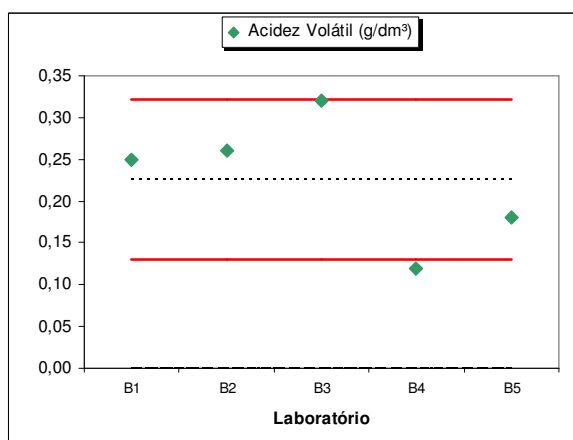


Fig. 10 - Resultados obtidos para a Acidez Volátil (Análise à bancada).

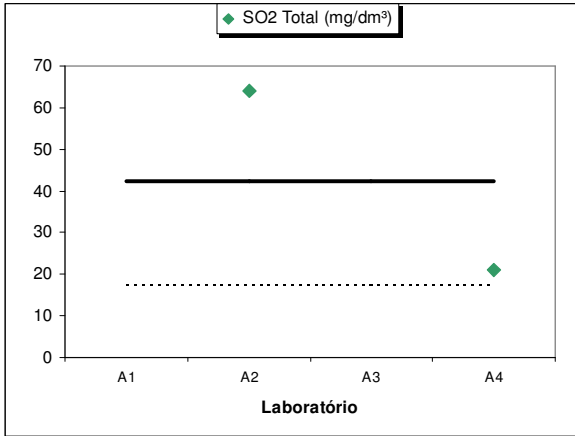


Fig. 11 - Resultados obtidos para o SO₂ Total (FTIR).

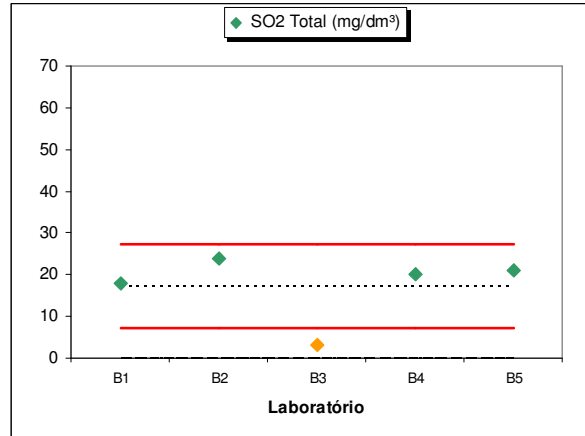


Fig. 12 - Resultados obtidos para o SO₂ Total (Análise à bancada).

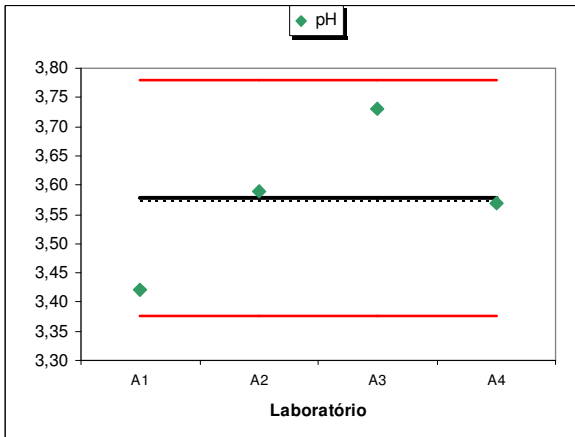


Fig. 13 - Resultados obtidos para o pH (FTIR).

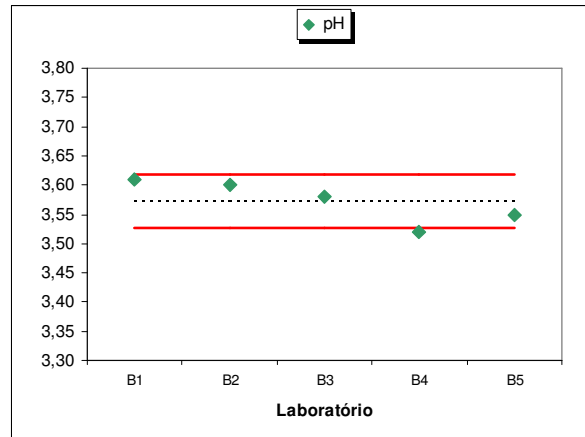


Fig. 14 - Resultados obtidos para o pH (Análise à bancada).

6. Análise dos Resultados

Devido ao pequeno número de participantes (4 para a análise por FTIR e 5 para análise à bancada) foi difícil aplicar uma análise de aberrantes aos resultados recebidos. Assim sendo, para alguns parâmetros apenas foi calculado o resultado médio.

No teste interlaboratorial para equipamentos FTIR, não foram detectados resultados aberrantes. Verificou-se um valor isolado para o TAV.

No teste interlaboratorial por métodos à bancada foi encontrado um valor aberrante para a Acidez total e um valor isolado para o TAV

Ao contrário de outros ensaios interlaboratoriais verificou-se que para a generalidade dos parâmetros, o ensaio à bancada apresentou melhores resultados de precisão do que o ensaio FTIR (Qualquer equipamento / Calibração à escolha).