



INTI Instituto Nacional de
Tecnología Industrial

Premio Nacional a la Calidad 1999

Organismo Certificado ISO 9002

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL

**INFORME FINAL DEL ENSAYO
INTERLABORATORIO**

Residuos de pesticidas

2003

Av. Gral. Paz y Av. de los Constituyentes - Miguelete
C.C. 157 (1650) San Martín - Prov. de Buenos Aires - Argentina
PMQ tel-fax 4713 - 5311 - CITIL tel-fax 4754 - 4068 - CITECA tel-fax 4754-4069

LISTA DE PARTICIPANTES

AGUA DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA –
U.N.Ju
Laboratorio de Cromatografía y
Espectrometría de Masas
Planta Potabilizadora “Libertador Gral.
San Martín”
Alto Reyes, San Salvador de Jujuy

AGUAS ARGENTINAS S.A.
Laboratorio Central
Av. Figueroa Alcorta 6081
Ciudad de Buenos Aires

AGUAS CORDOBESAS
Departamento de Calidad
Laboratorio Central
Planta Suquía, Camino a La Calera km.
13,5
Córdoba

AGUAS PROVINCIALES DE SANTA
FE S.A.
Laboratorio Rosario
Juan José Paso 499
Rosario, Santa Fe

C & D LABORATORIO
Calle 65 n°1312
La Plata, Buenos Aires

CENTRO DE ANALISIS CLINICOS Y
ESPECIALIZADOS
Monteagudo 368
San Miguel de Tucumán

CEPROCOR
Agencia Córdoba Ciencia S.E.
Alvarez de Arenales 230
Córdoba

CIATI AC
Bartolomé Mitre y 20 de Junio
Villa Regina, Río Negro

CROMAQUIM S.R.L.
Rep. Argentina 2815
Valentín Alsina, Buenos Aires

FOOD CONTROL S.A.
Santiago del Estero 1154
Ciudad de Buenos Aires

IDAC
Menguelle 801
Cipolletti, Río Negro

INSTITUTO NACIONAL DEL AGUA
CTUA - LECA
Au. Ezeiza - Cañuelas, Tramo Jorge
Newbery km. 1,62
Ezeiza, Buenos Aires

INTI - CEMCUYO – CITEF
Aráoz 1511 y Acceso Sur
Mayor Drumond, Luján de Cuyo,
Mendoza

INTI – CEMPAT
Mercado Concentrador, Parque
Industrial Neuquén
Neuquén

INTI - CITECA
Parque Tecnológico Miguelete, Edif. 47
San Martín, Buenos Aires

INTI - CITIL
Parque Tecnológico Miguelete – Edif. 5
San Martín, Buenos Aires

OPUS PRIMA
Añasco 2328
Ciudad de Buenos Aires

PROANALISIS S.A.
Angel J. Carranza 1947
Ciudad de Buenos Aires

SENASA
Laboratorio Vegetal
Coordinación de Residuos Químicos y
Métodos de Diagnóstico
Av. Ing. Huergo 1001
Ciudad de Buenos Aires

TECNOLOGIA INTEGRAL
ARGENTINA S.A.
3 de Febrero 1649
Rosario, Santa Fe

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de farmacia y Bioquímica
Cátedra de Toxicología y Química
Legal
Junín 956 piso 7
Ciudad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL
COMAHUE
Facultad de Ingeniería
Departamento de Química
Laboratorio de Cromatografía
Buenos Aires 1400
Neuquen

1. INTRODUCCION

El objetivo fundamental de este estudio es el de ofrecer a los laboratorios interesados la posibilidad de controlar los resultados de ensayo obtenidos mediante la utilización de métodos analíticos y de tener una evidencia objetiva de su desempeño técnico.

En este contexto, hemos querido ofrecer un ejercicio de intercomparación para aquellos laboratorios que analizan residuos de pesticidas, enviando una muestra que no ofrece dificultades de matriz, por lo que el resultado de su análisis permite verificar el funcionamiento de los equipos de medición y la implementación del método analítico en los aspectos relacionados con la identificación y la cuantificación, así como también la calidad de los materiales de referencia utilizados para la calibración.

La organización y evaluación de este estudio fue realizada por:

Dra. Celia Puglisi
Lic. Enrique Vivino
Lic. Patricia Gatti
Lic. Liliana Castro
Lic. M. Alejandra Rodriguez
Tco. Qco. Marcos Paladino

2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1. Preparación de muestras

Se prepararon soluciones por disolución gravimétrica de los siguientes pesticidas:

Pesticidas Organoclorados:

- gamma Hexaclorociclohexano, marca Riedel-de Hæn, lote 63120, pureza 99,9%.
- op DDD, marca , Dr. Erhenstorfer, lote 80204, pureza 99,5%.
- beta Hexaclorociclohexano, marca Dr. Erhenstorfer, lote 81013, pureza 98%.

Pesticidas Organofosforados:

- Fenitrothion, marca Dr. Erhenstorfer, lote 90302, pureza 97,5%.
- Pirimifos metilo, marca Dr. Erhenstorfer, lote 91118, pureza 99,0%.

El solvente utilizado fue isooctano, marca U.V.E., calidad para análisis de residuos de pesticidas.

Las soluciones preparadas se envasaron en ampollas de vidrio.

2.2. Valores nominales

Principio activo	Concentración ($\mu\text{g/g}$)	Concentración ($\mu\text{g/ml}$)
γ HCH	$0,0303 \pm 0,0008$	$0,0209 \pm 0,0005$
opDDD	$0,0966 \pm 0,0014$	$0,0666 \pm 0,0010$
β HCH	$0,0629 \pm 0,0012$	$0,0434 \pm 0,0009$
Fenitrothion	$0,150 \pm 0,003$	$0,103 \pm 0,002$
Pirimifos metilo	$0,294 \pm 0,007$	$0,203 \pm 0,005$

Se transformaron las concentraciones de la solución final de unidades masa / masa a unidades masa / volumen, utilizando el dato de densidad del isooctano ($0,6899 \pm 0,0007$).

La incertidumbre en el valor de la concentración se calculó teniendo en cuenta todos los pasos efectuados en la preparación de la muestra y utilizando los procedimientos recomendados en la Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Eurachem, 2º Ed. 2000.

2.3. Homogeneidad

Se determinó la homogeneidad de las muestras tomando una ampolla de cada diez siguiendo la secuencia de llenado. De esta manera se analizó el 10% del lote preparado, obteniéndose valores satisfactorios de acuerdo con las variaciones asociadas a la repetibilidad del método de medición.

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

Los resultados tal como fueron informados por los participantes pueden observarse en la Tabla 1.

En la Tabla 2 se muestra un resumen de los resultados correspondientes a los principios activos presentes en la muestra enviada y transformados a una misma unidad de concentración. Este cálculo pudo haber generado un número de decimales distinto del que corresponde según las cifras significativas informadas por los participantes.

Los desvíos respecto de los valores de referencia se muestran en la Tabla 3.

En los gráficos 1 a 5 se observan los valores obtenidos para cada muestra, así como también el valor de referencia.

En las Tablas 4 y 5 pueden verse las condiciones cromatográficas utilizadas por los participantes en las determinaciones realizadas.

4. TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

El tratamiento de los resultados se realizó de acuerdo con los procedimientos internacionalmente aceptados y que se citan en la Bibliografía.

4.1. Análisis cualitativo

Respecto a la identificación y detección de los principios activos, se observa lo siguiente:

- Los participantes 3, 6, 7, 8 y 20 informan principios activos no presentes en la muestra.
- Los participantes 8, 19 y 21 indican como no detectados principios activos presentes.
- Los participantes 3 y 6 no informan el límite de detección cuando indican ND.

4.2. Análisis cuantitativo

4.2.1. Selección previa de datos

En la primera etapa de la evaluación se procedió al examen crítico de los datos, descartándose aquellos que resultan obviamente discordantes.

4.2.2. Análisis estadístico

Los datos que pasaron la selección descrita en el párrafo anterior, fueron sometidos a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 1.

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama de flujo que figura en el anexo 2.

Los resultados del análisis estadístico puede observarse en la Tabla 6.

Este procedimiento permitió seleccionar los datos estadísticamente aceptables, a partir de los cuales se calculó el valor medio interlaboratorio y los desvíos estándar (s_L) correspondientes para los analitos presentes en la muestra.

4.2.3. Criterio de Horwitz

De acuerdo con W. Horwitz (ref. 7) uno de los objetivos de los ensayos interlaboratorio es el de determinar en cuanto pueden diferir los datos de análisis obtenidos por diferentes laboratorios para que se los considere comparables. Analizando los resultados obtenidos en más de 150 ensayos interlaboratorio independientes trató de encontrar un enfoque sistemático que permita estimar una precisión razonable para cierto tipo de ensayos y poder usar ese criterio para determinar la comparabilidad de los resultados obtenidos por distintos laboratorios.

En base al grado de acuerdo logrado por distintos laboratorios en los estudios colaborativos que fueron analizados, se encontró una fórmula que permite estimar el coeficiente de variación en función de la concentración.

$$CV\% = 2^{(1-0,5\log C)}$$

Donde C es el valor nominal de cada analito expresado como potencia de diez (por ejemplo 1 ppm = 10^{-6}).

Por lo tanto la desviación estándar interlaboratorio puede calcularse utilizando la siguiente expresión:

$$s_L = CV\% * x_{ref} / 100$$

5. EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

5.1. Definición del parámetro z

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuan apartado está ese dato del valor asignado o del valor de la referencia, es decir: x_i - valor ref. (ref. 2 y 5).

Muchos esquemas de evaluación de datos utilizan la relación entre esta diferencia y el valor del desvío estándar para comparar los resultados.

El valor del desvío estándar que se utiliza puede ser fijado a priori por acuerdo de los participantes en base a expectativas de desempeño. También puede ser estimado a partir de los resultados del interlaboratorio luego de eliminar los datos inconsistentes o fijarlo en base a métodos robustos para cada combinación de analito, material y ejercicio.

Cuando un sistema analítico se encuentra en condiciones de control estadístico, z debiera presentar prácticamente una distribución normal, con un valor medio de cero y un desvío estándar unitario. En estas condiciones, un valor de $|z| > 3$ sería muy raro de encontrar en tal sistema e indica un resultado no satisfactorio, mientras que la mayoría de los resultados debieran tener valores tales que $|z| < 2$.

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

$$|z| \leq 2 \text{ satisfactorio} \quad 2 < |z| < 3 \text{ cuestionable} \quad |z| \geq 3 \text{ no satisfactorio}$$

Se define el parámetro “z” de la siguiente manera:

$$z = (x_{1/2} - x_{ref}) / s_L$$

Donde: x_{ref} = mejor estimador de la concentración del analito, en este caso el valor nominal.

$$x_{1/2} = \text{promedio para cada laboratorio} = \sum x_i / r$$

x_i = valor informado para cada replicado

r = número de replicados informados (3 replicados)

El valor de la desviación estándar s_L , es el estimador de la reproducibilidad entre laboratorios.

Los parámetros calculados se resumen a continuación:

Analito	Valor Referencia (µg/ml)	Valor Medio Interlaboratorio (µg/ml)	s_L (µg/ml)	s_L relativa porcentual %
γ HCH	0,0209	0,0212	0,0039	18,4
op DDD	0,0666	0,0631	0,0062	9,8
β HCH	0,0434	0,0417	0,0088	21,1
Fenitroion	0,103	0,103	0,023	22,3
Pirimifos metilo	0,203	0,175	0,015	8,6

Los valores del parámetro z pueden apreciarse en los gráficos 6 a 10 y en la Tabla 7.

A modo de comparación se muestran los resultados obtenidos en el ejercicio interlaboratorio anterior.

Interlaboratorio “Residuos de pesticidas 2002”

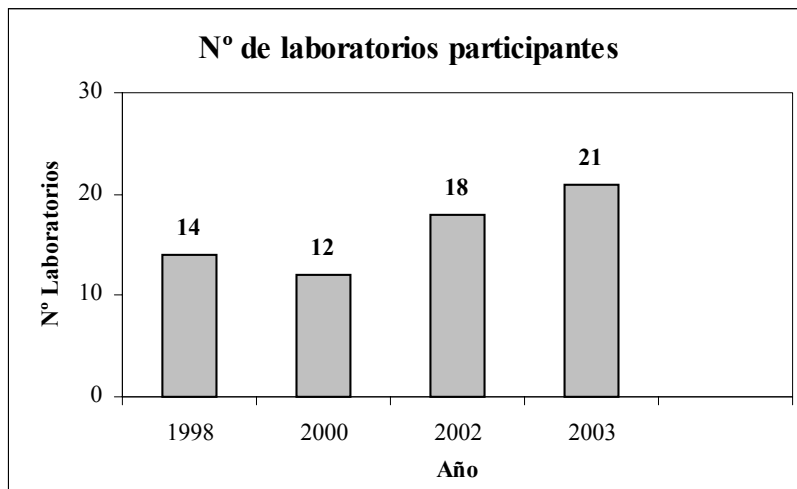
Analito	Valor Referencia (µg/ml)	Valor Medio Interlaboratorio (µg/ml)	s_L (µg/ml)	s_L relativa porcentual %
Aldrin	0,020	0,0208	0,0015	7,5
Endosulfán II	0,043	0,0407	0,0078	18,1
Heptacloro	0,015	0,0163	0,0023	15,3
Etil Paratión	0,252	0,2454	0,0496	19,7
Metil Paratión	0,084	0,0963	0,0145	17,3

6. COMENTARIOS

- Los participantes 3, 6, 9 y 17 no siguieron las consignas indicadas en el instructivo de medición al completar las planillas de resultados: espacios en blanco, los códigos utilizados no eran los preestablecidos, etc.
- La cantidad de identificaciones cualitativas erróneas es elevada (7 participantes de un total de 21). Este problema se ha observado también en ejercicios anteriores, por lo que se recomienda revisar los procedimientos para la confirmación de la identidad de los analitos.
- Los resultados de la evaluación cuantitativa se resumen en la siguiente tabla:

Principio Activo	Resultado satisfactorio	Resultado no satisfactorio
γ HCH	13	2
op DDD	8	1
β HCH	9	3
Fenitroion	7	1
Pirimifos metilo	6	2

- El número total de laboratorios participantes en los distintos ensayos interlaboratorio realizados hasta la fecha, se muestran en el siguiente gráfico:



De los 21 laboratorios participantes:

- 14 intervinieron en el ejercicio anterior
- 3 intervinieron en todos los ejercicios
- 9 intervinieron en tres de los ejercicios
- 5 intervinieron en el presente ejercicio por primera vez

Puede observarse un aumento en el interés por la participación, evidenciado por el aumento en el número de laboratorios participantes. Además puede verse que un grupo creciente de laboratorios participa en forma continuada en los últimos ensayos. Puede suponerse que esto se deba a un creciente interés en cumplir con los requisitos de las normas de calidad.

- La fórmula de Horwitz se aplica al análisis de pesticidas en productos (matriz). En el caso del presente interlaboratorio, por tratarse de principios activos en solución debieran obtenerse valores menores de desviación estándar ya que no existe una etapa de preparación de la muestra previa a la medición cromatográfica. Los valores obtenidos por ambos métodos pueden verse en la siguiente tabla.

Analito	Valor Referencia (µg/ml)	S_L interlaboratorio (µg/ml)	S_L interlaboratorio relativa porcentual (%)	S_L Horwitz	S_L Horwitz relativa porcentual (%)
γ HCH	0,0209	0,0039	18,4	0,006	28,6
op DDD	0,0666	0,0062	9,8	0,016	24,1
β HCH	0,0434	0,0088	21,1	0,011	25,7
Fenitrotion	0,103	0,023	22,3	0,023	22,5
Pirimifos metilo	0,203	0,015	8,6	0,041	20,3

Puede comprobarse que los valores de desviación estándar obtenidos en el presente interlaboratorio son consistentemente menores que los obtenidos con la fórmula de Horwitz para las mismas condiciones.

- En sucesivos ejercicios interlaboratorios se ha encontrado que algunos participantes cometen errores al consignar los resultados. En algunos casos los laboratorios solicitan cambiar el dato consignado luego de haber recibido el informe preliminar. Es obvio que una vez conocido el valor de la muestra recibida no es posible cambiar el resultado, aun cuando se reconozca que esta puede ser una corrección válida. Los sistemas de calidad exigen prestar especial atención al informe de los resultados de una medición, como por ejemplo esta expresado en la norma IRAM 301:2000 en el punto 5.10. La redacción y confección del informe deben estar incluidos dentro del sistema de la calidad. Si el resultado de un ensayo fue obtenido tomando todas las precauciones recomendadas por el sistema de la calidad y las buenas prácticas de laboratorio, pero luego se comete un error al transcribir el resultado en el informe, se invalida la calidad de la medición. Este aspecto es parte de la capacidad técnica del laboratorio y, por lo tanto, es evaluado en estos ejercicios de la misma forma que su capacidad de medición. A fin de lograr un mecanismo de mejora continua, solicitamos a los laboratorios que nos envíen cualquier sugerencia o comentario que consideren oportuno. Por otro lado, en caso de tener alguna duda sobre la ejecución de los métodos de ensayo o de las causas de diferencias en los resultados, rogamos nos consulten.

TABLA 1
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

Participante nº	1				2				3			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.
Ampolla nº	33	53	58		2	47	75		7	44	72	
Concentración	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	ppm	ppm	ppm	ppm				
Fecha análisis	11/8	11/8	11/8		24/7-12/8	24/7-12/8	24/7-12/8					
Aldrin	ND	ND	ND	4 · 10 ⁻⁵	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	
Dieldrin	ND	ND	ND	7 · 10 ⁻⁶	ND	ND	ND	0,003	ND	ND	ND	
HCB	ND	ND	ND	5 · 10 ⁻⁵	ND	ND	ND	0,002	ND	ND	ND	
α - HCH	ND	ND	ND	2 · 10 ⁻⁵	ND	ND	ND	0,003	ND	ND	ND	
β - HCH	0,0440	0,0460	0,0455	1 · 10 ⁻⁵	0,034	0,034	0,036	0,003	NA	NA	NA	
γ - HCH	0,0180	0,0185	0,0190	6 · 10 ⁻⁶	0,014	0,014	0,015	0,005	*	*	*	
δ - HCH	ND	ND	ND	2 · 10 ⁻⁵	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	
opDDE	ND	ND	ND	1 · 10 ⁻⁵	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	
ppDDE	ND	ND	ND	1 · 10 ⁻⁵	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	
opDDD	0,0670	0,0690	0,0685	2 · 10 ⁻⁶	0,057	0,056	0,061	0,005	NA	NA	NA	
ppDDD	ND	ND	ND	1,5 · 10 ⁻⁶	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	
opDDT	ND	ND	ND	6 · 10 ⁻⁶	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	
ppDDT	ND	ND	ND	3 · 10 ⁻⁶	ND	ND	ND	0,005	*	*	*	
Mirex	ND	ND	ND	3 · 10 ⁻⁵	ND	ND	ND	0,008	NA	NA	NA	
Heptacloro	ND	ND	ND	1 · 10 ⁻⁵	ND	ND	ND	0,003	ND	ND	ND	
Endrín	ND	ND	ND	3 · 10 ⁻⁵	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	
Endosulfán I	ND	ND	ND	7 · 10 ⁻⁶	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	
Endosulfán II	ND	ND	ND	1 · 10 ⁻⁵	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	
Diazinon	ND	ND	ND	2 · 10 ⁻³	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	
Clorpirifós	ND	ND	ND	2 · 10 ⁻³	ND	ND	ND	0,020	NA	NA	NA	
Fenitrotión	0,130	0,135	0,137	2 · 10 ⁻³	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	
Fenclorfós	ND	ND	ND	2,5 · 10 ⁻³	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	
Metil Paratión	ND	ND	ND	1,5 · 10 ⁻³	NA	NA	NA	----	*	*	*	
Etil Paratión	ND	ND	ND	3 · 10 ⁻³	ND	ND	ND	0,08	ND	ND	ND	
Malatión	ND	ND	ND	4 · 10 ⁻³	ND	ND	ND	0,08	ND	ND	ND	
Etión	ND	ND	ND	2 · 10 ⁻³	ND	ND	ND	0,05	NA	NA	NA	
Pirimifós metilo	0,161	0,157	0,157	2 · 10 ⁻³	0,147	0,15	0,165	0,05	*	*	*	

NA: No Analizado

ND: No Detectado

*: el participante aclara que la presencia de estos compuestos fue detectada, pero no fueron cuantificados.

TABLA 1 (Continuación)
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

Participante n°	4				5				6			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.
Ampolla n°	6	32	79		27	48	67		28	52	77	
Concentración	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml
Fecha análisis	5-6/8	5-6-11/8	5-6-11/8		11-14/8	11-14/8	11-14/8		11-15/8	11-15/8	11-15/8	
Aldrin	ND	ND	ND	6	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
Dieldrin	ND	ND	ND	6	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
HCB	ND	ND	ND	10,0	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
α - HCH	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
β - HCH	*	*	*	----	NA	NA	NA	----	0,191	0,199	0,191	<0,01
γ - HCH	19,97	19,36	19,48	6,0	NA	NA	NA	----	0,021	0,023	0,022	<0,002
δ - HCH	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
opDDE	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	
ppDDE	ND	ND	ND	6	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
opDDD	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
ppDDD	ND	ND	ND	6	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
opDDT	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
ppDDT	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
Mirex	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	
Heptacloro	ND	ND	ND	6	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
Endrín	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	----	0,027	0,025	0,026	<0,005
Endosulfán I	ND	ND	ND	6	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
Endosulfán II	NA	NA	NA	----	NA	NA	NA	----	ND	ND	ND	
Diazinon	ND	ND	ND	200	ND	ND	ND	0,006	NA	NA	NA	
Clorpirifós	ND	ND	ND	300	ND	ND	ND	0,006	NA	NA	NA	
Fenitrotión	*	*	*	----	0,15	0,14	0,12	0,006	NA	NA	NA	
Fenclorfós	ND	ND	ND	100	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	
Metil Paratión	ND	ND	ND	40	ND	ND	ND	0,006	NA	NA	NA	
Etil Paratión	ND	ND	ND	100	ND	ND	ND	0,006	NA	NA	NA	
Malatión	ND	ND	ND	40	ND	ND	ND	0,006	NA	NA	NA	
Etión	ND	ND	ND	300	ND	ND	ND	0,007	NA	NA	NA	
Pirimifós metilo	NA	NA	NA	----	0,07	0,13	0,18	0,003	NA	NA	NA	

NA: No Analizado

ND: No Detectado

*: el participante aclara que la presencia de estos compuestos fue detectada, pero que no se cuantifica por no poseer estándares dentro de la fecha de aptitud.

TABLA 1 (Continuación)
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

Participante n°	7				8				9			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.
Ampolla n°	3	18	62		8	12	37		14	40	78	
Concentración	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml
Fecha análisis	13/8	13/8	13/8		19/8	19/8	19/8	19/8	28/8	28/8	28/8	
Aldrin	8,0	10	9,0	5	ND	ND	ND	0,002	NA	NA	NA	NA
Dieldrin	35	36	32	5	ND	ND	ND	0,002	NA	NA	NA	NA
HCB	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	NA
α - HCH	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,002	NA	NA	NA	NA
β - HCH	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,004	0,040	0,041	0,040	
γ - HCH	19	20	18	5	0,026	0,024	0,023	0,006	0,018	0,021	0,020	
δ - HCH	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,004	NA	NA	NA	NA
opDDE	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,004	NA	NA	NA	NA
ppDDE	ND	ND	ND	5	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	NA
opDDD	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,060	0,063	0,061	
ppDDD	ND	ND	ND	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
opDDT	NA	NA	NA	NA	0,171	0,170	0,166	0,006	NA	NA	NA	NA
ppDDT	ND	ND	ND	5	ND	ND	ND	0,006	NA	NA	NA	NA
Mirex	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	NA
Heptacloro	ND	ND	ND	5	ND	ND	ND	0,009	NA	NA	NA	NA
Endrín	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Endosulfán I	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,002	NA	NA	NA	NA
Endosulfán II	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,006	NA	NA	NA	NA
Diazinon	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Clorpirifós	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fenitrotión	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fenclorfós	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Metil Paratión	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Etil Paratión	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Malatión	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Etión	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Pirimifós metilo	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

NA: No Analizado

ND: No Detectado

TABLA 1 (Continuación)
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

Participante n°	10				11				12			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.
Ampolla n°	5	35	54		16	49	80		22	25	36	
Concentración	ppm	ppm	ppm	ppm	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml
Fecha análisis	20/8	20/8	20/8		3/8	3/8	3/8		13/8	13/8	13/8	
Aldrin	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,002
Dieldrin	ND	ND	ND	0,100	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,002
HCB	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,002
α - HCH	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,002
β - HCH	0,021	0,022	0,022	0,010	0,081	0,093	0,075	0,060	0,042	0,041	0,042	0,002
γ - HCH	NA	NA	NA	---	0,045	0,043	0,042	0,018	0,022	0,021	0,02	0,002
δ - HCH	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,002
opDDE	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,002
ppDDE	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,002
opDDD	NA	NA	NA	---	0,091	0,088	0,072	0,02	0,053	0,054	0,053	0,002
ppDDD	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,002
opDDT	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,002
ppDDT	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,002
Mirex	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,002
Heptacloro	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,002
Endrín	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,002
Endosulfán I	ND	ND	ND	0,100	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	0,002
Endosulfán II	ND	ND	ND	0,100	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	0,002
Diazinon	ND	ND	ND	0,100	ND	ND	ND	0,02	NA	NA	NA	---
Clorpirifós	ND	ND	ND	0,100	ND	ND	ND	0,02	NA	NA	NA	---
Fenitrotión	NA	NA	NA	---	0,24	0,24	0,21	0,05	NA	NA	NA	---
Fenclorfós	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	---
Metil Paratión	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,02	NA	NA	NA	---
Etil Paratión	ND	ND	ND	0,250	ND	ND	ND	0,02	NA	NA	NA	---
Malatión	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,02	NA	NA	NA	---
Etión	ND	ND	ND	1,00	ND	ND	ND	0,02	NA	NA	NA	---
Pirimifós metilo	NA	NA	NA	---	0,22	0,31	0,23	0,03	NA	NA	NA	---

NA: No Analizado

ND: No Detectado

TABLA 1 (Continuación)
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

Participante n°	13				14				15			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.
Ampolla n°	42	70	74		46	86	87		55	63	68	
Concentración	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml
Fecha análisis	12/8	12/8	12/8		11-13/8	11-13/8	11-13/8		12/8	12/8	12/8	
Aldrin	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,01
Dieldrin	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,008
HCB	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---
α - HCH	ND	ND	ND	0,01	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,02
β - HCH	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	0,043	0,043	0,045	0,008
γ - HCH	ND	ND	ND	0,3	0,0255	0,0253	0,0254	0,010	0,021	0,021	0,022	0,004
δ - HCH	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,008
opDDE	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,02
ppDDE	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,02
opDDD	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	0,07	0,07	0,08	0,02
ppDDD	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,02
opDDT	ND	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	0,10	ND	ND	ND	0,02
ppDDT	ND	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	0,10	ND	ND	ND	0,008
Mirex	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,008
Heptacloro	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,005
Endrín	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,01
Endosulfán I	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,008
Endosulfán II	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,008
Diazinon	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,04
Clorpirifós	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,08
Fenitrotión	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	0,09	0,09	0,09	0,08
Fenclorfós	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,08
Metil Paratión	ND	ND	ND	0,07	ND	ND	ND	0,10	ND	ND	ND	0,08
Etil Paratión	ND	ND	ND	0,04	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,04
Malatión	ND	ND	ND	0,08	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,08
Etión	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,08
Pirimifós metilo	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	0,17	0,19	0,18	0,05

NA: No Analizado

ND: No Detectado

TABLA 1 (Continuación)
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

Participante n°	16				17				18			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.
Ampolla n°	9	24	66		13	82	85		51	61	71	
Concentración	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	ppm	ppm	ppm	ppm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Fecha análisis	31/7	31/7	31/7		14/8	14/8	14/8		19/8	19/8	19/8	
Aldrin	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,003
Dieldrin	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,004
HCB	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,003
α - HCH	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,003
β - HCH	0,050	0,048	0,050	0,001					0,0445	0,0466	0,0452	0,006
γ - HCH	0,030	0,028	0,032	0,001					0,0209	0,0197	0,0203	0,003
δ - HCH	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,004
opDDE	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,006
ppDDE	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,003
opDDD	0,058	0,059	0,059	0,001					0,0714	0,0612	0,0669	0,008
ppDDD	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,008
opDDT	ND	ND	ND	0,001					NA	NA	NA	---
ppDDT	ND	ND	ND	0,001					NA	NA	NA	---
Mirex	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,006
Heptacloro	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,003
Endrín	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,006
Endosulfán I	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,004
Endosulfán II	ND	ND	ND	0,001					ND	ND	ND	0,004
Diazinon	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,060	ND	ND	ND	0,027
Clorpirifós	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,060	ND	ND	ND	0,050
Fenitrotión	0,08	0,08	0,08	0,005	0,085	0,086	0,085	0,060	0,1141	0,0957	0,0924	0,030
Fenclorfós	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,060	ND	ND	ND	0,039
Metil Paratión	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,060	ND	ND	ND	0,029
Etil Paratión	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,060	ND	ND	ND	0,025
Malatión	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,031
Etión	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,019
Pirimifós metilo	0,18	0,17	0,17	0,005	0,184	0,179	0,179	0,060	0,2097	0,2060	0,1927	0,015

NA: No Analizado

ND: No Detectado

TABLA 1 (Continuación)
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

Participante n°	19				20				21			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Límite detec.
Ampolla n°	26	30	84		15	17	38		39	56	57	
Concentración	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml
Fecha análisis	10/9	10/9	10/9		4/9	4/9	4/9		24/7	24/7	24/7	
Aldrin	ND	ND	ND	0,0005	ND	ND	ND	0,10	NA	NA	NA	---
Dieldrin	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---
HCB	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---
α - HCH	ND	ND	ND	0,0008	0,60	0,62	0,56	0,30	NA	NA	NA	---
β - HCH	0,039	0,041	0,041	0,0005	52,6	55,2	55,7	2,00	NA	NA	NA	---
γ - HCH	0,016	0,017	0,018	0,001	23,7	25,2	25,7	0,30	NA	NA	NA	---
δ - HCH	ND	ND	ND	0,005	0,34	0,35	0,32	0,20	NA	NA	NA	---
opDDE	ND	ND	ND	0,002	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---
ppDDE	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---
opDDD	0,065	0,065	0,066	0,002	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---
ppDDD	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,30	NA	NA	NA	---
opDDT	ND	ND	ND	0,008	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---
ppDDT	ND	ND	ND	0,008	ND	ND	ND	4,50	NA	NA	NA	---
Mirex	ND	ND	ND	0,008	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---
Heptacloro	ND	ND	ND	0,0008	ND	ND	ND	2,30	NA	NA	NA	---
Endrín	ND	ND	ND	0,004	ND	ND	ND	0,60	NA	NA	NA	---
Endosulfán I	ND	ND	ND	0,001	ND	ND	ND	0,20	NA	NA	NA	---
Endosulfán II	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,40	NA	NA	NA	---
Diazinon	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,005
Clorpirifós	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,01
Fenitrotión	0,094	0,095	0,095	0,005	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,01
Fenclorfós	NA	NA	NA	---	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,01
Metil Paratión	ND	ND	ND	0,01	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,01
Etil Paratión	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,01
Malatión	ND	ND	ND	0,01	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,01
Etión	ND	ND	ND	0,01	NA	NA	NA	---	ND	ND	ND	0,01
Pirimifós metilo	ND	ND	ND	0,01	NA	NA	NA	---	0,16	0,18	0,18	0,01

NA: No Analizado

ND: No Detectado

TABLA 2
DATOS ENVIADOS CORRESPONDIENTES A LOS PRINCIPIOS ACTIVOS PRESENTES

Código Lab.	γ HCH ($\mu\text{g/ml}$)			op DDD ($\mu\text{g/ml}$)			β HCH ($\mu\text{g/ml}$)			Fenitrotion ($\mu\text{g/ml}$)			Pirimifos metilo ($\mu\text{g/ml}$)		
	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato 1	Dato 2	Dato 3
1	0,018	0,0185	0,019	0,067	0,069	0,0685	0,044	0,046	0,0455	0,13	0,135	0,137	0,161	0,157	0,157
2	0,014	0,014	0,015	0,057	0,056	0,061	0,034	0,034	0,036	NA	NA	NA	0,147	0,15	0,165
3	*	*	*	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	*	*	*
4	0,01997	0,01936	0,01948	NA	NA	NA	*	*	*	*	*	*	NA	NA	NA
5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,15	0,14	0,12	0,07	0,13	0,18
6	0,021	0,023	0,022	ND	ND	ND	0,191	0,199	0,191	NA	NA	NA	NA	NA	NA
7	0,019	0,020	0,018	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
8	0,026	0,024	0,023	NA	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	NA	NA	NA	NA
9	0,018	0,021	0,020	0,060	0,063	0,061	0,040	0,041	0,040	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,021	0,022	0,022	NA	NA	NA	NA	NA	NA
11	0,045	0,043	0,042	0,091	0,088	0,072	0,081	0,093	0,075	0,24	0,24	0,21	0,22	0,31	0,23
12	0,022	0,021	0,02	0,053	0,054	0,053	0,042	0,041	0,042	NA	NA	NA	NA	NA	NA
13	ND	ND	ND	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14	0,0255	0,0253	0,0254	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
15	0,021	0,021	0,022	0,07	0,07	0,08	0,043	0,043	0,045	0,09	0,09	0,09	0,17	0,19	0,18
16	0,030	0,028	0,032	0,058	0,059	0,059	0,050	0,048	0,050	0,08	0,08	0,08	0,18	0,17	0,17
17	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,085	0,086	0,085	0,184	0,179	0,179
18	0,0209	0,0197	0,0203	0,0714	0,0612	0,0669	0,0445	0,0466	0,0452	0,1141	0,0957	0,0924	0,2097	0,2060	0,1927
19	0,016	0,017	0,018	0,065	0,065	0,066	0,039	0,041	0,041	0,094	0,095	0,095	ND	ND	ND
20	0,0237	0,0252	0,0257	NA	NA	NA	0,0526	0,0552	0,0557	NA	NA	NA	NA	NA	NA
21	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,16	0,18	0,18

NA: No Analizado

ND: No Detectado

*: el participante aclara que la presencia de estos compuestos fue detectada, pero no fueron cuantificados.

TABLA 3
Desvío respecto del valor nominal y del valor medio interlaboratorio

Particip. n°	γ HCH ($\mu\text{g/ml}$)			op DDD ($\mu\text{g/ml}$)			β HCH ($\mu\text{g/ml}$)			Fenitroton ($\mu\text{g/ml}$)			Pirimifos metilo ($\mu\text{g/ml}$)		
	v. medio	% desv.v.m interlab.	% desv.v.ref.	v. medio	% desv.v.m interlab.	% desv.v.ref.	v. medio	% desv.v.m interlab.	% desv.v.ref.	v. medio	% desv.v.m interlab.	% desv.v.ref.	v. medio	% desv.v.m interlab.	% desv.v.ref.
1	0,0185	-12,74	-11,48	0,0682	8,03	2,35	0,0452	8,31	4,07	0,1340	29,97	29,47	0,1583	-9,32	-22,04
2	0,0143	-32,39	-31,42	0,0580	-8,08	-12,91	0,0347	-16,87	-20,12	---	---	---	0,1540	-11,80	-24,18
3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
4	0,0196	-7,53	-6,20	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,1367	32,56	32,05	0,1267	-27,45	-37,63
6	0,0220	3,77	5,26	---	---	---	0,1937	364,43	346,24	---	---	---	---	---	---
7	0,0190	-10,38	-9,09	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
8	0,0243	14,78	16,43	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
9	0,0197	-7,23	-5,90	0,0613	-2,80	-7,91	0,0403	-3,28	-7,07	---	---	---	---	---	---
10	---	---	---	---	---	---	0,0217	-48,04	-50,08	---	---	---	---	---	---
11	0,0433	104,40	107,34	0,0837	32,59	25,63	0,0830	99,04	91,24	0,2300	123,08	122,22	0,2533	45,09	24,73
12	0,0210	-0,94	0,48	0,0533	-15,48	-19,92	0,0417	-0,08	-3,99	---	---	---	---	---	---
13	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
14	0,0254	19,81	21,53	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
15	0,0213	0,63	2,07	0,0733	16,22	10,11	0,0437	4,72	0,61	0,0900	-12,71	-13,04	0,1800	3,09	-11,37
16	0,0300	41,51	43,54	0,0587	-7,03	-11,91	0,0493	18,31	13,67	0,0800	-22,41	-22,71	0,1733	-0,73	-14,66
17	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,0853	-17,23	-17,55	0,1807	3,47	-11,05
18	0,0203	-4,25	-2,87	0,0665	5,39	-0,15	0,0454	8,95	4,69	0,1007	-2,30	-2,67	0,2028	16,15	-0,15
19	0,0170	-19,81	-18,66	0,0653	3,54	-1,90	0,0403	-3,28	-7,07	0,0947	-8,18	-8,53	---	---	---
20	0,0249	17,30	18,98	---	---	---	0,0545	30,70	25,58	---	---	---	---	---	---
21	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,1733	---	-14,66

TABLA 4
Condiciones cromatográficas - Pesticidas organoclorados

Part n°	Equipo		Condiciones de operación										
	marca y modelo	descripción	temp. inyecto	t.columna	t. detector	caudal	tipo de gas	columna cromatográfica		vol. inyección	inyección	cuantificación	curva calibración
								identificación	cuantificación				
1	Autosystem XL Perkin Elmer	Detector ECD ⁶³ Ni	240°C	150 -290°C	400°C	1 ml/min	Nitrogeno	Supelco SPB-608 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm Varian CP- Sil SCB	Supelco SPB-608 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	1 µl	manual	estándar externo	no
2	Agilent 4890D	Detector ECD	220°C	195- 220°C	300°	4,7 ml/min	Nitrogeno	HP 608	HP 608	1µl	manual	estándar externo	si
3	Varian 3800	Detector ECD	260°C	80- 280°C	310°	2 ml/min	Nitrogeno	Varian 608 30 m x0.32 mm x0.5 µm		1µl	manual		
4	Hewlett Packard 6890 Plus	Detector µECD	250°C	80- 260°C	300°	2,2 ml/min	Nitrogeno	DB-1701 30 m x 250 µm x 0.25 µm	DB-1701 30 m x 250 µm x 0.25 µm	1µl	automática	estándar externo	sí
6	Hewlett Packard 5890 Serie I/II	Detector ECD	270°C	180°C	320°	16 psi	Nitrogeno	HP 608 30 m	HP 608 30 m	1µl	manual	estándar externo	no
7	Hewlett Packard 6890 Plus	Detector µECD	275°C	90 -290°C	300°C	2 ml/min	Nitrogeno	HP-1 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	HP-1 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	1 µl	manual	estándar externo	sí
8	Hewlett Packard 5890 Serie II	Detector ECD	270°C	80 - 270°C	300°C	1,8 ml/min	Nitrogeno	PAS 1701	PAS 1701	1 µl	automática	estándar externo	sí
9	Hewlett Packard 5890	Detector ECD	220°C	220°C	300°C	---	---	RTX 1701	RTX 1701	---	manual	estandar externo	---
10	Hewlett Packard 6890 Plus	Detector de masas 5973	250°C	70 - 280°C	280°C	0,9 ml/min	Helio	DB 1701	DB 1701	1 µl	manual	estándar externo	sí
11	Hewlett Packard 5890	Detector ECD	250°C	70 - 280°C	320°C	7,5 psi	Nitrogeno	HP - 5 MS	HP - 1	2 µl	manual	estándar externo	no
12	Agilent 6890 Plus	Detector ECD	250°C	60 - 240°C	320°C	1,3 ml/min	Helio	HP-1707 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	HP-1707 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	2 µl	automática	estándar externo	sí
13	Hewlett Packard 5890	Detector ECD	245°C	180-280°C	300°C	4 ml/min	Nitrogeno	DB 5 30 m	DB 5 30 m	1 µl	automática	estandar externo	si
14	Hewlett Packard 6890	Detector ECD	250°C	180-280°C	300°C	2 ml/min	Nitrogeno	HP 608 y HPS	HP 608	2 µl	automática	estandar externo	si
15	Hewlett Packard 6890	Detector ECD	230°C	210-230°C	300°C		Nitrogeno	HP-1 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	DB-1301 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	1 µl	automática	estandar externo	no
16	Hewlett Packard 6890	Detector ECD	240°C	90°C y programa	300°C		Nitrogeno	HP-5 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	HP-5 30m x 0.32mm x 0.25µm	1 µl	automática	estandar externo	si
18	Varian 3380	Detector ECD	250°C	110-250°C	300°C	1,3 ml/min	Nitrogeno	DB 1	DB 1	1 µl	manual	estándar externo	no
19	Hewlett Packard 6890	Detector ECD	250°C	120 - 300°C	300°C	1,5 ml/min	Nitrogeno	Zebtron ZB-35 30m x 0.25mm x 0.5µm	Zebtron ZB-35 30m x 0.25mm x 0.5µm	2 µl	manual	estándar externo	no
20	Hewlett Packard 5890 Serie II	Detector ECD	225°C	80-290°C	300°C	2,5 ml/min	Nitrogeno	HP PAS-5 30 m x 0.32 mm x 0.52 µm	HP PAS-5 30 m x 0.32 mm x 0.52 µm	1 µl	automática	estandar externo	si

TABLA 5
Condiciones cromatográficas - Pesticidas organofosforados

Part n°	Equipo		Condiciones de operación										
	marca y modelo	descripción	temp. inyector	t.columna	t. detector	caudal	tipo de gas	columna cromatográfica		vol. inyección	inyección	cuantificación	curva calibración
								identificación	cuantificación				
1	Shimadzu GC 14B	Detector fotométrico de llama con filtro para fósforo	240°C	50 - 280°C	280°C	1 ml/min	Helio	Supelco SPB 50 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	Supelco SPB 50 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	3 µl	automatica	estándar externo	no
2	Agilent 4890D	Detector NPD	210°C	90- 260°C	250°	4,7 ml/min	Nitrogeno	HP 5 MS	HP 5 MS	1µl	manual	estándar externo	si
3	Hewlett Packard 6890		250°	120 - 300°C	230°	2 ml/min	Helio	HP-5 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm		5µl	manual		
4	Hewlett Packard 5890A	Detector NPD	240°C	90 - 230°C	270°C	6,1 ml/min	Nitrogeno	HP-1701 30m x 530µm x 1µm	HP-1701 30m x 530µm x 1µm	3 µl	automatica	estándar externo	si
5	Hewlett Packard 6890	Detector FPD	160°C	80 - 260°C	250°C	8 ml/min	Nitrogeno	DB-608 / HPS	DB-608	2 µl	manual	estándar externo	si
11	Hewlett Packard 5890	Detector NPD	250°C	70 - 280°C	310°C	7,5 psi	Helio	HP - 5 MS	HP - 1	2 µl	manual	estándar externo	no
13	Hewlett Packard 5890	Detector ECD	245°C	180-280°C	300°C	4 ml/min	Nitrogeno	DB 5 30 m	DB 5 30 m	1 µl	automática	estandar externo	si
15	Hewlett Packard 5890 y 6890 Serie II Plus	Detector NPD y FPD	230°C	190-210°C	250°C	21,4 ml/min	Helio	HP-50 ⁺ 30m x 0.32mm x 0.25µm	HP-608 30m x 0.53mm x 0.50µm	2 µl	automática	estandar externo	si
16	Hewlett Packard 6890	Detector FPD	210°C	90°C y programa	250°C		Nitrogeno	PE-1 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	PE-1 30m x 0.25mm x 0.25µm	3 µl	automática	estandar externo	si
17	Agilent 6890	Detector NPD	250°C	70 - 240°C	300°C	0,6 ml/min	Nitrogeno	HP-1 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	HP-1 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	1 µl	automática	estandar externo	si
18	Agilent 6890	Detector NPD	230°C	150 - 250°C	320°C	1,3 ml/min	Nitrogeno	VA-17	VA-17	1 µl	manual	estándar externo	no
19	Hewlett Packard 6890	Detector NPD	260°C	120 - 300°C	300°C	1,5 ml/min	Nitrogeno	Zebtron ZB-35 30m x 0.25mm x 0.5µm	Zebtron ZB-35 30m x 0.25mm x 0.5µm	2 µl	manual	estándar externo	no
21	Hewlett Packard 6890	---	250°C	68 °C	320°C	1,8 ml/min	Helio	HP-1 30 m x 0,32 mm	HP-5 25 m x 0,25 mm	1 µl	automática	estandar externo	no

TABLA 6
RESULTADOS LUEGO DEL TRATAMIENTO ESTADISTICO

Código	γ HCH (μg/ml)				op DDD (μg/ml)				β HCH (μg/ml)				Fenitrotion (μg/ml)				Pirimifos metilo (μg/ml)			
	Dato 1	Dato 2	Dato 3	T	Dato 1	Dato 2	Dato 3	T	Dato 1	Dato 2	Dato 3	T	Dato 1	Dato 2	Dato 3	T	Dato 1	Dato 2	Dato 3	T
1	0,018	0,0185	0,019		0,067	0,069	0,0685		0,044	0,046	0,0455		0,13	0,135	0,137		0,161	0,157	0,157	
2	0,014	0,014	0,015		0,057	0,056	0,061		0,034	0,034	0,036		NA	NA	NA		0,147	0,15	0,165	
3	*	*	*		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA		*	*	*	
4	0,01997	0,01936	0,01948		NA	NA	NA		*	*	*		*	*	*		NA	NA	NA	
5	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA		0,15	0,14	0,12		0,07	0,13	0,18	C
6	0,021	0,023	0,022		ND	ND	ND		0,191	0,199	0,191	I	NA	NA	NA		NA	NA	NA	
7	0,019	0,020	0,018		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
8	0,026	0,024	0,023		NA	NA	NA		ND	ND	ND		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
9	0,018	0,021	0,020		0,060	0,063	0,061		0,040	0,041	0,040		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
10	NA	NA	NA		NA	NA	NA		0,021	0,022	0,022		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
11	0,045	0,043	0,042	I	0,091	0,088	0,072	C	0,081	0,093	0,075	I	0,24	0,24	0,21	I	0,22	0,31	0,23	C
12	0,022	0,021	0,02		0,053	0,054	0,053		0,042	0,041	0,042		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
13	ND	ND	ND		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
14	0,0255	0,0253	0,0254		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
15	0,021	0,021	0,022		0,07	0,07	0,08		0,043	0,043	0,045		0,09	0,09	0,09		0,17	0,19	0,18	
16	0,030	0,028	0,032		0,058	0,059	0,059		0,050	0,048	0,050		0,08	0,08	0,08		0,18	0,17	0,17	
17	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA		0,085	0,086	0,085		0,184	0,179	0,179	
18	0,0209	0,0197	0,0203		0,0714	0,0612	0,0669		0,0445	0,0466	0,0452		0,1141	0,0957	0,0924		0,2097	0,2060	0,1927	
19	0,016	0,017	0,018		0,065	0,065	0,066		0,039	0,041	0,041		0,094	0,095	0,095		ND	ND	ND	
20	0,0237	0,0252	0,0257		NA	NA	NA		0,0526	0,0552	0,0557		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
21	NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA		ND	ND	ND		0,16	0,18	0,18	

T: resultado del tratamiento estadístico.

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs.

I: laboratorio eliminado en el examen preliminar de los datos.

NA: No Analizado

ND: No Detectado

*: el participante aclara que la presencia de estos compuestos fue detectada, pero no fueron cuantificados.

TABLA 7
Valores obtenidos para el parámetro z

Part. n°	z γ HCH	z op DDD	z β HCH	z Fenitroton	z Pirimifos metilo
1	-0,7	0,8	0,4	1,4	-1,1
2	-1,8	-0,8	-0,8	---	-1,3
3	---	---	---	---	---
4	-0,4	---	---	---	---
5	---	---	---	1,5	-3,1
6	0,2	---	17,2	---	---
7	-0,6	---	---	---	---
8	0,8	---	---	---	---
9	-0,4	-0,3	-0,1	---	---
10	---	---	-2,3	---	---
11	5,7	3,3	4,7	5,6	5,1
12	-0,1	-1,6	-0,001	---	---
13	---	---	---	---	---
14	1,1	---	---	---	---
15	0,02	1,6	0,2	-0,6	0,3
16	2,2	-0,7	0,9	-1,0	-0,1
17	---	---	---	-0,8	0,4
18	-0,2	0,5	0,4	-0,1	1,8
19	-1,1	0,4	-0,1	-0,4	---
20	0,9	---	1,4	---	---
21	---	---	---	---	-0,1

Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - γ HCH

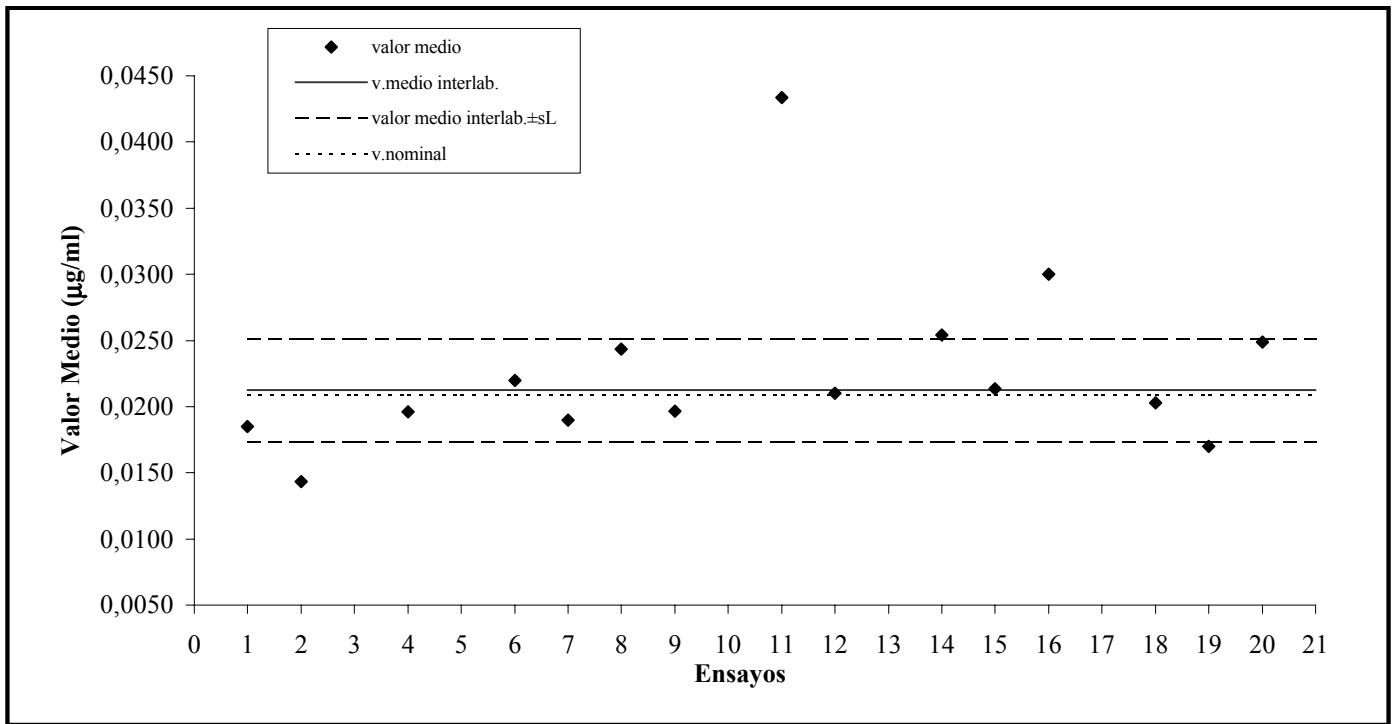


Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - op DDD

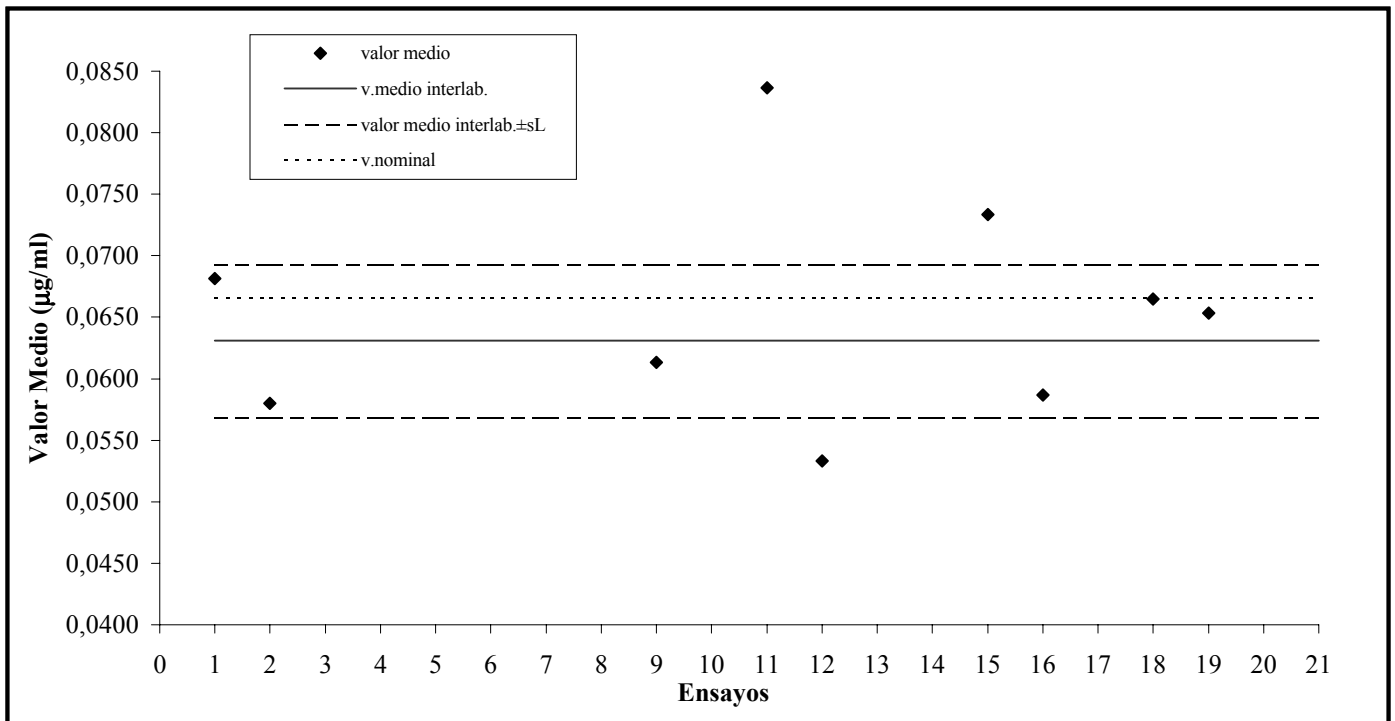
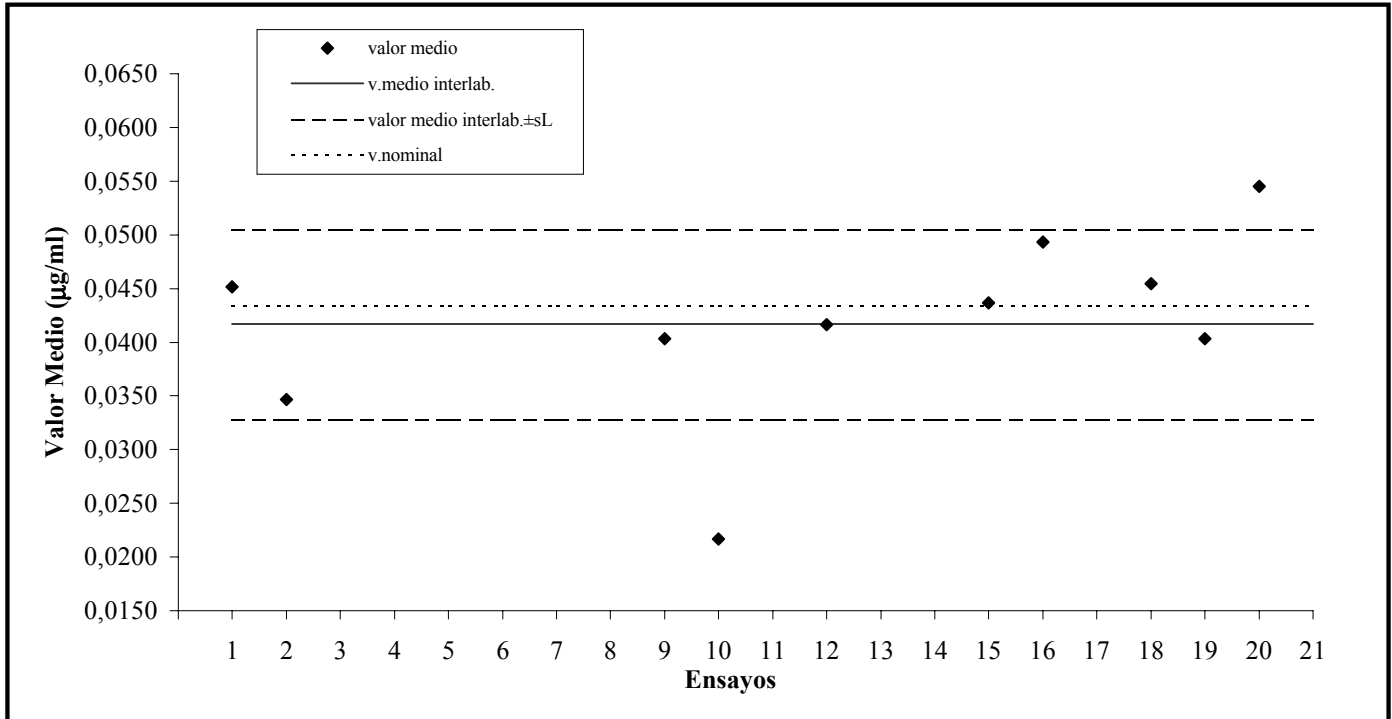


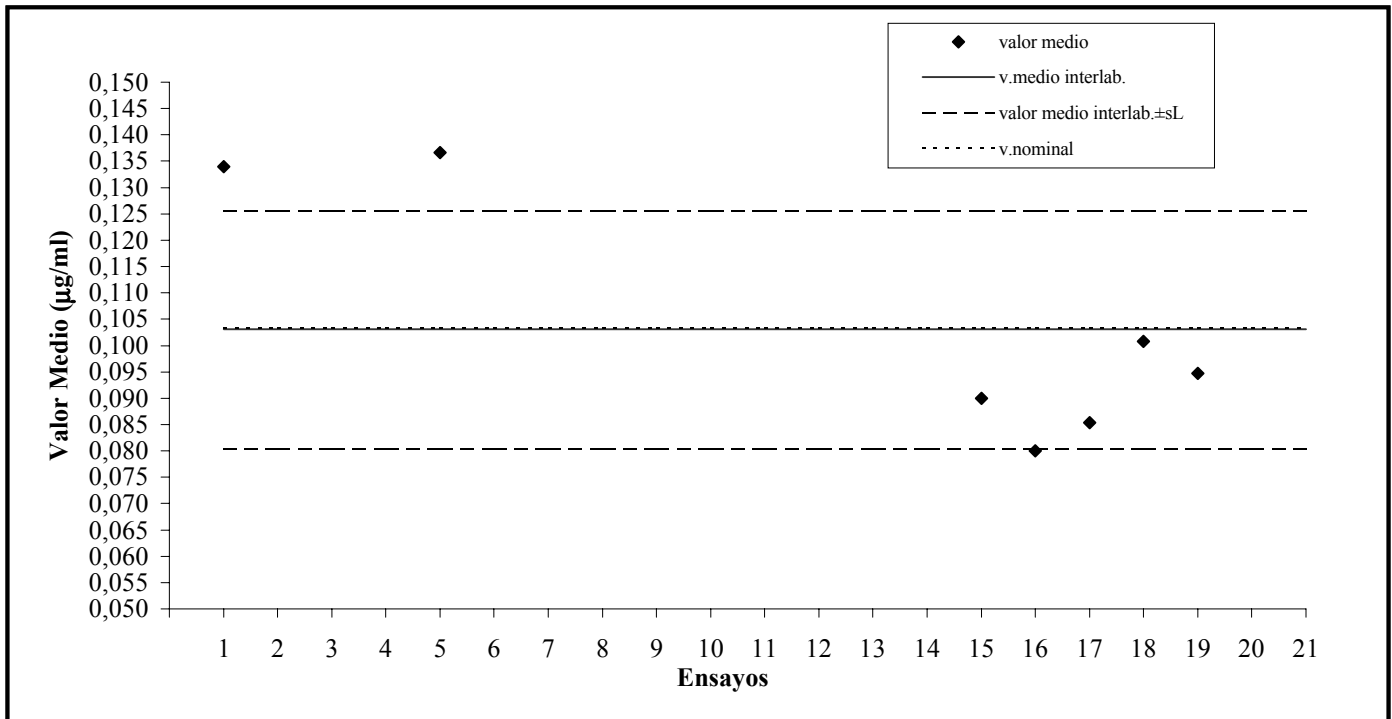
Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - β HCH



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Ensayo	Valor medio (µg/ml)
11	0,083
6	0,1937

Gráfico 4
Datos enviados por los participantes - Fenitrotion



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	Valor medio (µg/ml)
11	0,23

Gráfico 5
Datos enviados por los participantes - Pirimifos metilo

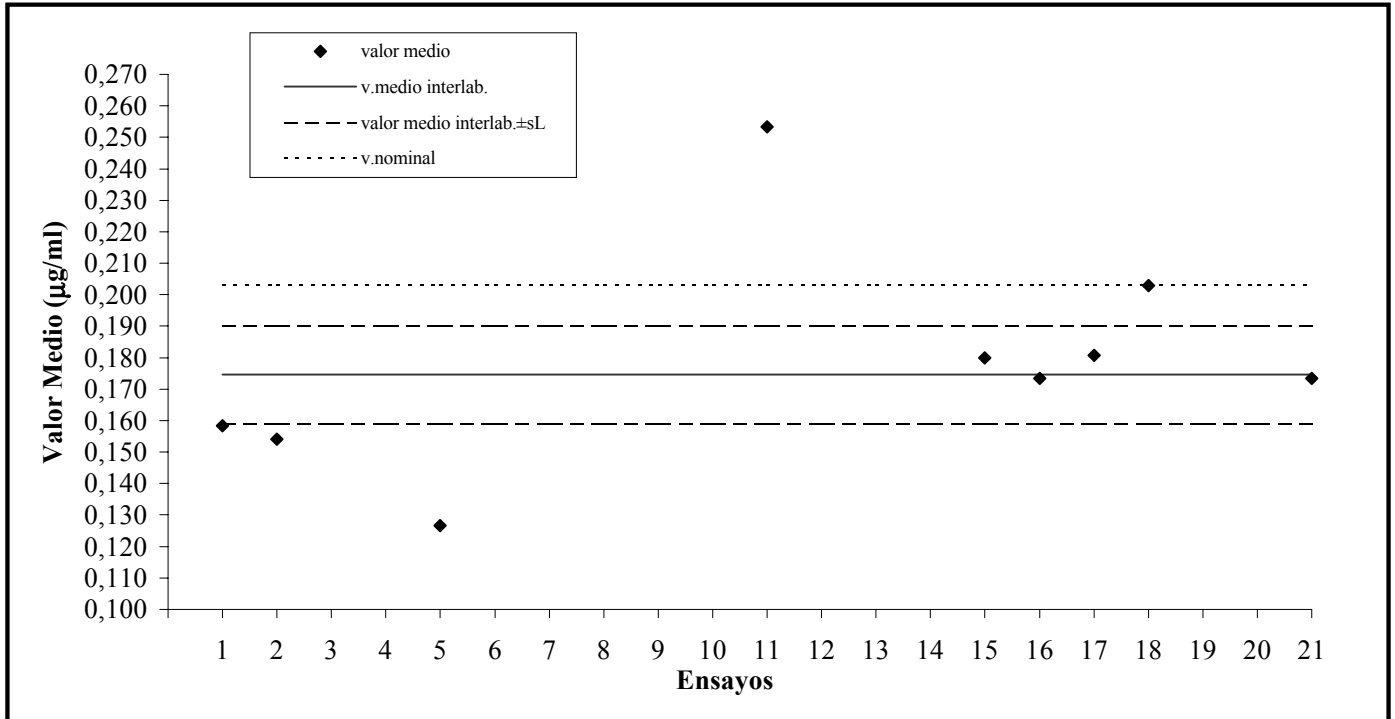
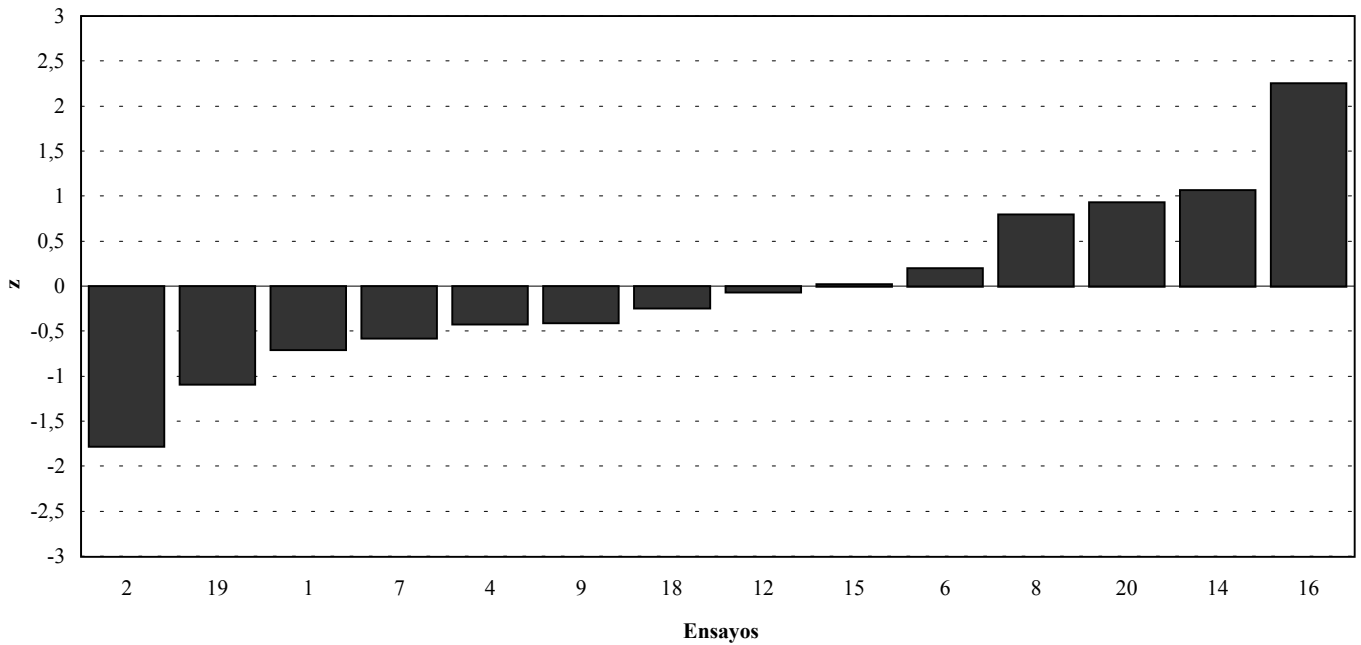


Gráfico 6
Parámetro z - γ HCH



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico

Ensayo	z
11	5,7

Gráfico 7
Parámetro z - op DDD

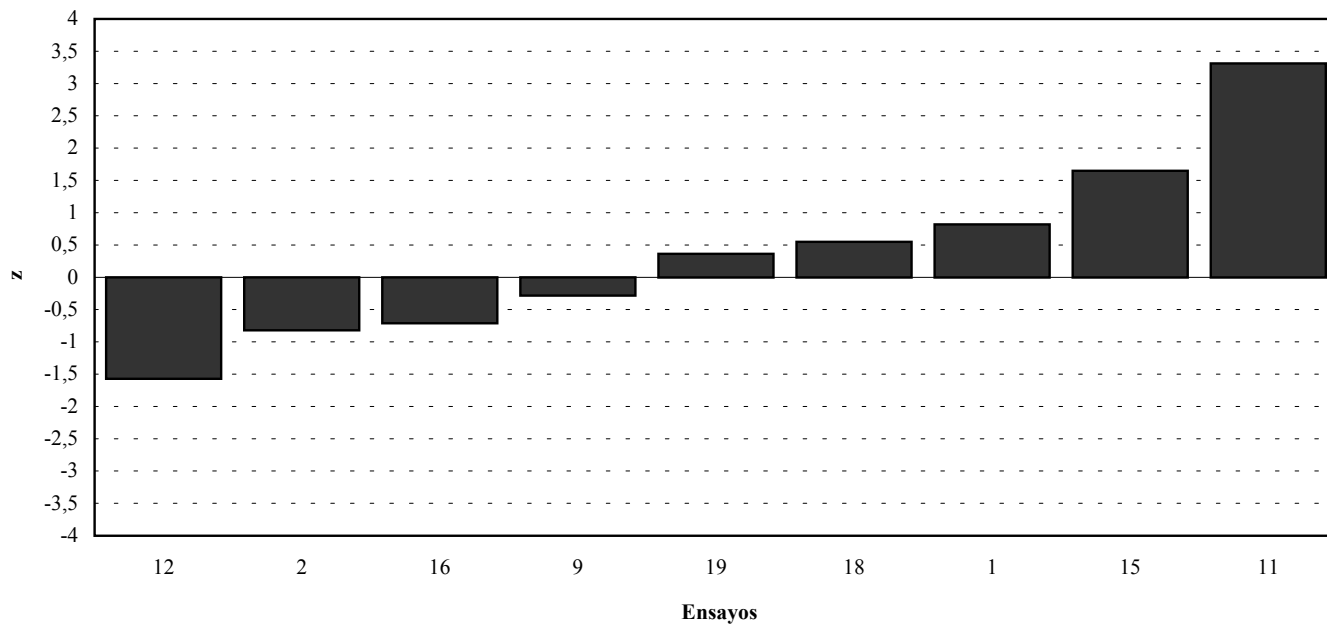
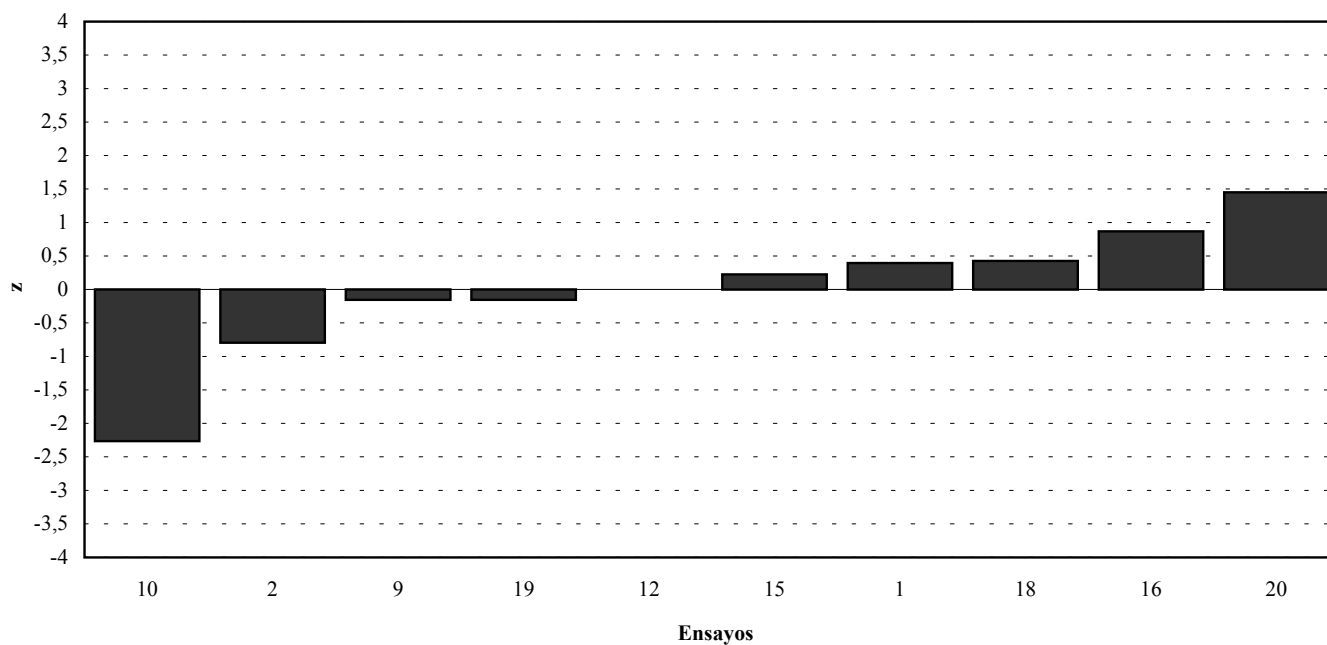


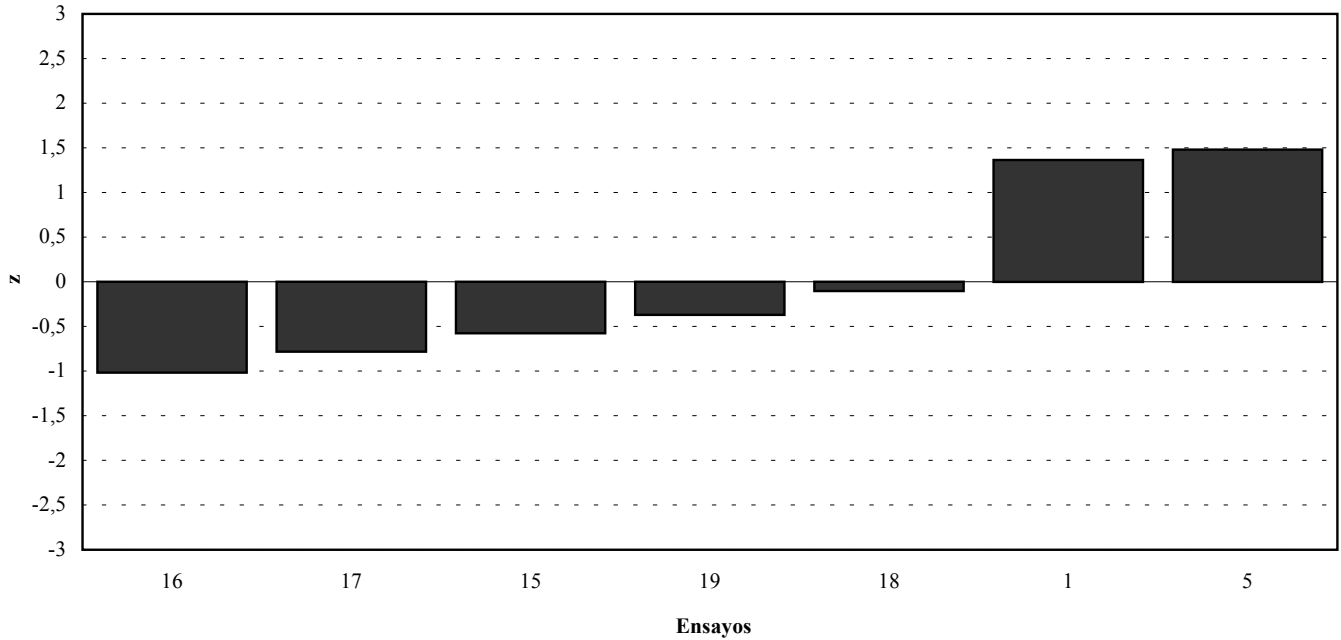
Gráfico 8
Parámetro z - β HCH



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
11	4,7
6	17,2

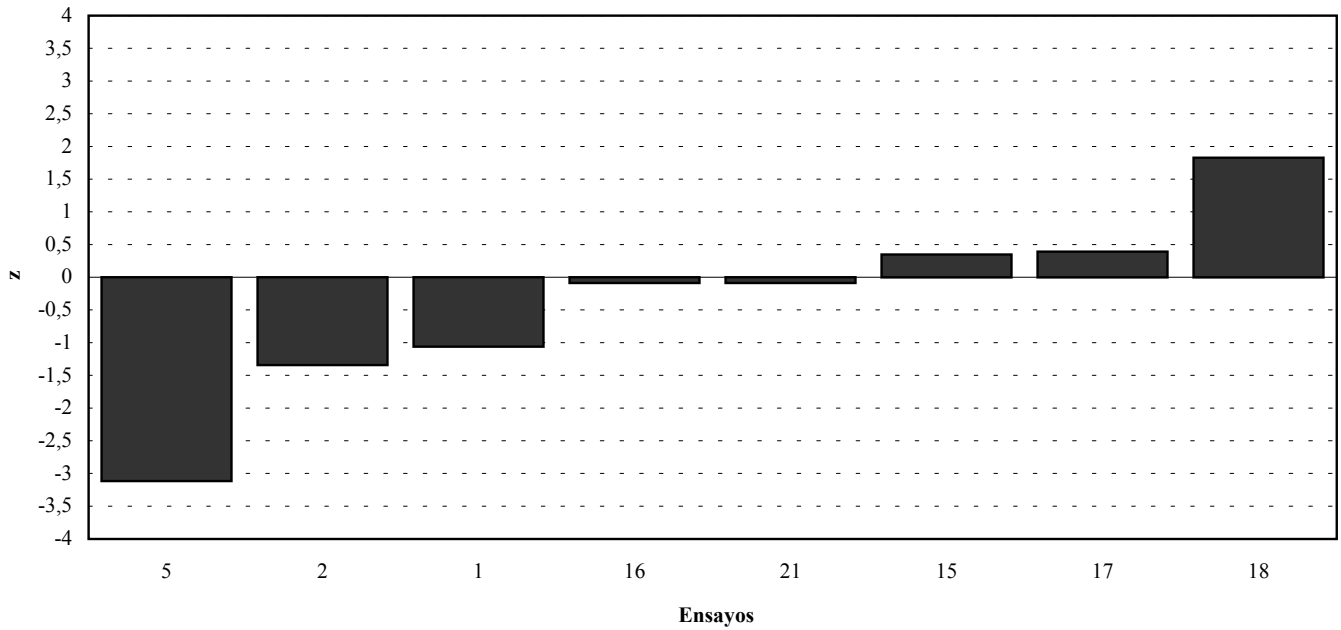
Gráfico 9
Parámetro z - Fenitroion



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
11	5,6

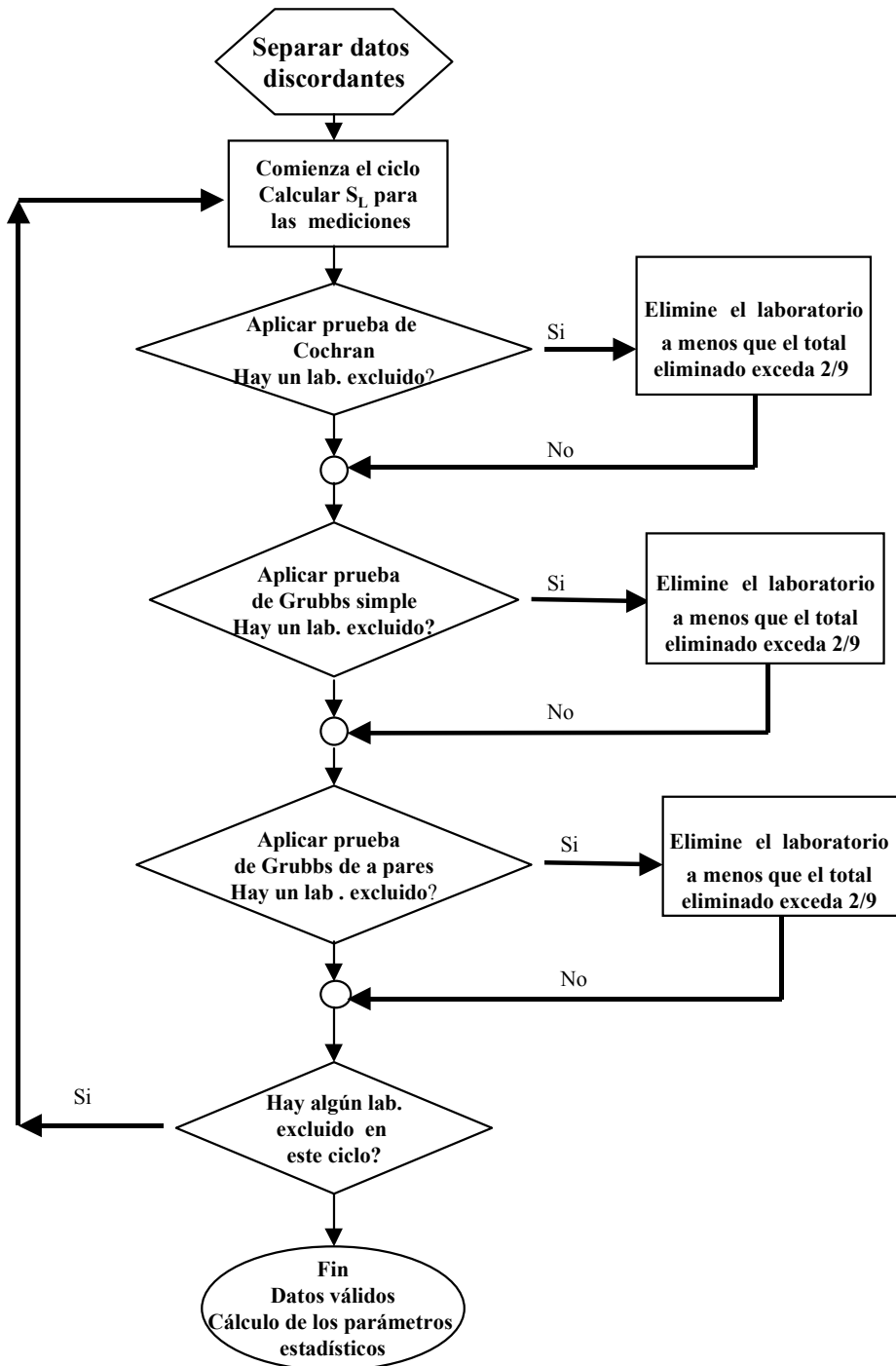
Gráfico 10
Parámetro z - Pirimifos metilo



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
11	5,1

ANEXO 1



ANEXO 2

Definiciones de repetibilidad y reproducibilidad de un método de ensayo

Resultado de un ensayo: Es el valor de una característica obtenido mediante la realización de un método determinado. El método puede especificar que se realicen un cierto número de observaciones y que reporte el promedio como resultado del ensayo. También puede requerir que se apliquen correcciones estándar. Por lo tanto puede suceder que un resultado individual provenga de varios valores observados.

Precisión: Es el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, que se obtuvieron bajo condiciones especificadas.

Repetibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, obtenidos utilizando el mismo método, en idénticos materiales, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo.

Desvío estándar de repetibilidad: Es el desvío estándar de los resultados de un ensayo obtenido en las condiciones mencionadas en el párrafo anterior. Es un parámetro de la dispersión de los resultados de un ensayo en condiciones de repetibilidad.

Valor de repetibilidad r : Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de repetibilidad.

Reproducibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo obtenidos con el mismo método, en idénticos materiales, en diferentes laboratorios, con diferentes operadores y utilizando distintos equipos.

Desvío estándar de la reproducibilidad: Es el desvío estándar de los resultados de ensayos obtenidos en condiciones de reproducibilidad. Es un parámetro que indica la dispersión de la distribución de resultados de un ensayo en condiciones de reproducibilidad.

Valor de reproducibilidad r : Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de repetibilidad.

Tratamiento de los resultados

Definiciones

n = número de datos

Valor medio = $x_{1/2}$ = media aritmética = $(\sum x_i) / n$

Desvío estándar = $S_d = [\sum (x_i - x_{1/2})^2 / n-1]^{1/2}$

Desvío % respecto del valor medio = $[(x_i - x_{1/2}) / x_{1/2}] 100$

Desvío % respecto del valor de referencia = $[(x_i - x_{ref}) / x_{ref}] 100$

Definición del parámetro z

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuan apartado está ese dato del valor asignado o del valor de la referencia, es decir: $x_i - \text{valor ref.}$ (ref. 2 y 5). Muchos esquemas de evaluación de datos utilizan la relación entre esta diferencia y el valor del desvío estándar para comparar los resultados.

El valor del desvío estándar que se utiliza puede ser fijado a priori por acuerdo de los participantes en base a expectativas de desempeño. También puede ser estimado a partir de los resultados del interlaboratorio luego de eliminar los datos inconsistentes o fijarlo en base a métodos robustos para cada combinación de analito, material y ejercicio.

Cuando puede considerarse que un sistema analítico “se comporta bien”, z debiera presentar prácticamente una distribución normal, con un valor medio de cero y un desvío estándar unitario. En estas condiciones, un valor de $|z| > 3$ sería muy raro de encontrar en tal sistema e indica un resultado no satisfactorio, mientras que la mayoría de los resultados debieran tener valores tales que $|z| < 2$.

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

$|z| \leq 2$ satisfactorio $2 < |z| < 3$ cuestionable $|z| \geq 3$ no satisfactorio

Prueba de Grubbs

Para calcular la estadística del test de Grubbs simple, se calcula el promedio para cada laboratorio (por lo menos de tres datos) y luego el desvío estándar de esos L promedios (designada como la s original). Se calcula el desvío standard del conjunto de los promedios luego de haber eliminado el promedio más alto (s_a) y lo mismo luego de haber eliminado el promedio más bajo (s_b).

Entonces se calcula la disminución porcentual en el desvío estándar como sigue:

$100 \times [1 - (s_b / s)]$ y $100 \times [1 - (s_a / s)]$

El mayor de estos dos decrecimientos porcentuales se compara con el valor crítico de Grubbs para el número de laboratorios considerado (probabilidad = 2,5 %) y cuando lo excede se rechaza, recomenzando el ciclo.

Prueba de Cochran

Dado un conjunto de desvíos estándar s_i , todas calculadas a partir del mismo número de replicados de resultados de ensayo, el criterio de Cochran resulta:

$$C = s_{\max}^2 / \sum s_i^2$$

Este valor de C se compara con el valor crítico de las correspondientes tablas para un 95% de nivel de confianza.

Se entra en la tabla con el número de observaciones asociadas a cada variancia (triplicado en este caso) y el número de variancias comparadas (número de participantes).

Si C excede el valor crítico tabulado, el dato del laboratorio correspondiente es rechazado y se reinicia el ciclo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Precision of test methods. Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests. International standard ISO 5725.
2. ISO - CASCO 322 . Proficiency testing by interlaboratory comparisons.
Part 1 : Development and operation of proficiency testing schemes.
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies.
3. ASTM E 691 - 79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
4. Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies. Pure & Appl. Chem. , Vol. 67, 2, 331 - 343 (1995).
5. The international harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories.
Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123 - 2144 (1993).
6. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Eurachem, 2° Ed. 2000.
7. W. Horwitz, Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Foods and Drugs, Analytical Chemistry, Vol. 54, nº 1, January 1982.
8. FAPAS, Food Analysis Performance Assessment Scheme, Central Science Laboratory, UK.