

Instituto Nacional de Tecnología Industrial

Parque Tecnológico Miguelete
Avenida Gral. Paz 5445
Casilla de Correo 157
B1650WAB San Martín, Buenos Aires
Teléfono (54.11) 4724 6200 / 300 / 400
interno: 6323
www.inti.gov.ar
interlab@inti.gov.ar



ANEXO ENSAYO INTERLABORATORIO DETERMINACION DE PCBs EN ACEITE DE TRANSFORMADOR – MARZO 2004

1. INTRODUCCION

Para garantizar la calidad de las mediciones analíticas es necesario prestar, entre otras cosas, especial atención a los equipos de medición, al procedimiento de ensayo y a la capacitación y experiencia de los analistas, como lo aconsejan las buenas prácticas de laboratorio, la Norma ISO 17025 o sus equivalentes. Una forma de efectuar un control global del comportamiento de este sistema analítico es participar en ensayos interlaboratorio.

En el caso del análisis de PCBs por cromatografía gaseosa, el método de análisis más utilizado por los laboratorios nacionales está descrito en la Norma ASTM D 4059. Este documento ofrece alternativas de ejecución que requieren de la experiencia del analista para decidir acerca de la adecuada implementación.

Teniendo en cuenta las discusiones que surgieron entre los participantes respecto del límite de cuantificación que permite este método, se decidió investigar este aspecto con mas detalle.

Para esto se enviaron una muestra de aceite de transformador usado conteniendo los tres Aroclor en bajas concentraciones (alrededor de 2 $\mu\text{g/ml}$) y una muestra de aceite de transformador usado libre de PCB para ser usada como blanco.

En el presente Anexo se discuten los resultados de estas mediciones.

Este ensayo fue organizado y evaluado por el Programa de Metrología Química del INTI.

Dra. Celia Puglisi

Lic. Liliana Castro

Tco. Mariano Tilve

Alejandra García Piantanida



2. DEFINICIONES

Límite de detección

El límite de detección es la concentración mas baja de un determinado analito que puede ser detectada en forma concluyente por un dado método.

Según expresa la Norma ASTM D 4059-00 en su apartado 15.5 el límite de detección del método de análisis de PCBs en aceite de transformador por cromatografía gaseosa es de 2 $\mu\text{g/g}$ en el caso de que se usen columnas empacadas y 1 $\mu\text{g/g}$ en caso de utilizar columnas megabore.

Estos límites de detección están establecidos por las características del método, el cual requiere diluir las muestras de aceite antes de inyectarlas. Es decir que este es un método para concentraciones mas altas.

Límite de cuantificación

El límite de cuantificación indica el valor a partir del cual es posible hacer una afirmación cuantitativa del resultado de una medición, con una determinada incertidumbre.

La Norma ASTM D 4059-00 indica en su apartado 15.3 que el valor de reproducibilidad para una muestra de 5 $\mu\text{g/g}$ es 3 $\mu\text{g/g}$.

Aplicando la fórmula que se encuentra en el mencionado apartado a una muestra de concentración igual a 1 $\mu\text{g/g}$, se obtiene una reproducibilidad de 0,8 $\mu\text{g/g}$.

Puede verse que la incertidumbre estadística prevista en la norma es muy elevada para las determinaciones cuantitativas a este nivel.

En los laboratorios de INTI se ha probado un método de tratamiento previo de la muestra que permite separar impurezas y extraer los PCBs en éter. La solución etérea puede concentrarse convenientemente antes de ser inyectada, lográndose así bajar el límite de cuantificación.

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

Los datos enviados por los participantes para la muestra C pueden verse en la Tabla 1.

En la Tabla 2 se muestran los datos obtenidos para el análisis de límite de detección.



TABLA 1
Datos enviados por los participantes

n° lab.	Muestra C - PCBs Totales (µg/g)			
	N°	R 1	R 2	R 3
1	19	2,2	1,4	1,8
2	4	ND	ND	ND
3	40	4,9	4,5	4,8
4	8	2,6	2,4	2,1
5	6	3,4	3,5	3,9
6	46	3,6	4,8	3,7
7	26	<3	<3	<3
8	9	3,7	3,5	3
9	2	2,4	2,3	2,1
10	31	2	3	2
11	7	2,21	2,28	2,38
12	41	3,6	3,2	3,4
13	10	4,3	2,9	3
14	9	2,7	2,7	2,7
15	50	3	2,5	2,5
16	16	NA	NA	NA
17	21	5	---	---
18	45	3,2	3,3	3
19	30	3,2	3,1	3,5
20	24	2,2	2,4	2,8
21	35	3,3	2,7	2,7
22	22	2	2,2	1,9

n° lab.	Muestra C - PCBs Totales (µg/g)			
	N°	R 1	R 2	R 3
23*	14	2,7	2,88	2,75
24	33	2,58	2,41	2,6
25	29	3	3	2
26	28	3,6	3,4	3,8
27	34	ND	ND	ND
28	5	2	3	3
29	13	2,9	3,1	2,8
30	42	5,1	6,1	5,4
31	25	2,4	1,4	1,7
32	18	2,6	2,7	2,2
33	49	2,21	1,75	2,20
34	27	2,10	1,95	2,05
35	37	1,6	1,7	2,3
36	48	ND	ND	ND
37	32	2,2	2,6	2,3
38	44	1,8	2	2,5
39	15	< 10	< 10	< 10
40	38	5,6	5,6	5,5
41	39	5	6	6
42	---	---	---	---
43	---	---	---	---
44	---	---	---	---

* El laboratorio n° 23 consignó además los siguientes resultados:

ensayo	Aroclor1242	Aroclor1254	Aroclor1260
23	1,48	0,68	0,54
	1,52	0,8	0,58
	1,45	0,7	0,6



Tabla 2
Límite de detección

	Dilución	Masa dilución utilizada (g)	Volumen inyectado (ml)	Valor teorico ($\mu\text{g/g}$)	Señal?	Valor medido($\mu\text{g/g}$)
1	01:02	0,5014	0,002	0,9	si	1
	01:04	0,5092	0,004	0,45	si	0,5
	01:08	0,5052	0,005	0,225	no	-
2*	01:02	0,2524	0,002	20,5	si	19,6
	01:04	0,2578	0,002	10,5	si	9,7
	01:08	0,1328	0,002	5,3	si	4,9
	01:10	0,205	0,002	4,1	si	3,6
	01:20	0,1042	0,002	2,1	si	1,7
3	01:02	0,1953	0,003	2,34	si	2,22
	01:04	0,2168	0,003	1,27	si	1,13
	01:08	0,1002	0,003	0,59	si	0,59
	01:10	0,1012	0,003	0,48	si	0,45
	01:20	0,1007	0,003	0,24	si	0,27
4	01:02	0,1027	0,0025	2,4	si	1,3
	01:03	0,1032	0,0025	0,8	si	no cuantificable
	01:04	0,1036	0,0025		no	---
5	01:02	0,251+0,256	0,001	1	si	1,4
	01:04	0,128+0,384	0,001	0,5	si	1
	01:08	0,070+0,442	0,001	0,27	no	
6	01:02	0,1	0,0001	1	si	2,74
	01:06	0,5	0,0001	0,33	si	2,71
	01:07	0,6	0,0001	0,29	si	2
	01:08	0,7	0,0001	0,25	si	1,12
	01:09	0,8	0,0001	0,22	si	1,14
	01:10	0,9	0,0001	0,2	si	1,55
	01:11	1	0,0001	0,18	no	---
8	01:02	0,52+0,514	0,001	1	si	1,8
	01:04	0,241+0,752	0,001	0,5	si	0,7
	01:08	0,128+0,859	0,001	0,25	no	---
9	01:02	0,2394	0,001	1,1	si	1,2
	01:04	0,2308	0,001	0,55	si	0,63
	01:08	0,2424	0,001	0,28	si	0,47
	01:10	0,2494	0,001	0,11	no	-
	01:20	0,234	0,001	0,06	no	-
10	01:02				no	
11	01:02	0,531+0,562	0,001	1	si	1,6
	01:04	0,256+0,784	0,001	0,5	si	0,9
	01:08	0,133+0,873	0,001	0,26	no	---

* Diluye muestra de 50 $\mu\text{g/g}$



Tabla 2 (Continuación)
Límite de detección

	Dilución	Masa dilución utilizada (g)	Volumen inyectado (ml)	Valor teorico ($\mu\text{g/g}$)	Señal?	Valor medido($\mu\text{g/g}$)
13**	01:02	0,099	0,001	35,28	si	32,6
	01:04	0,115	0,001	15,99	si	15,5
	01:08	0,118	0,001	7,93	si	7,9
	01:10	0,145	0,001	7,61	si	7,1
	01:20	0,132	0,001	3,85	si	3,4
14	01:02	1,0027	0,001	1,35	si	1,3
	01:04	1,0003	0,001	0,68	no	-
	01:08	1,0056	0,001	0,34	no	-
	01:10	1,0014	0,001	0,27	no	-
	01:20	1,0011	0,001	0,14	no	-
18	01:10	0,1158	0,0004	0,32	si	0,45 - 0,28 - 0,23
	01:20	0,13	0,0004	0,16	si	0,30 - 0,25 - 0,20
21	01:02	0,1936	0,002	1,5	si	1,8
	01:04	0,58	0,002	0,8	si	no cuantificable
22	01:02	0,1039	0,001	1	no	---
23	01:02	0,2083	0,001	1,33	si	1,55
	01:04	0,2099	0,001	0,7	si	0,94
	01:08	0,2154	0,001	0,36	no	ND
24	01:02	0,1034	0,001	1,27	si	1,48
	01:04	0,1088	0,001	0,63	no	ND
	01:08	0,103	0,001	0,32	no	ND
	01:10	0,0996	0,001	0,25	no	ND
	01:20	0,1008	0,001	0,13	no	ND
25	01:02	0,0504	0,001	1,51	si	2
	01:04	0,0255	0,001	0,08	si	1
	01:08	0,0125	0,001	0,04	si	Trazas
	01:10	0,01	0,001	0,03	no	ND
26	01:02	0,5	0,001	1,8	si	2,4
	01:04	0,25	0,001	0,9	si	1,6
	01:08	0,125	0,001	0,45	no	-
	01:10	0,1	0,001	0,36	no	-
	01:20	0,05	0,001	0,18	no	-
29	01:02	0,0755	0,001	1,4	si	1,2
	01:04	0,0702	0,001	0,7	si	0,9 *
	01:08	0,0747	0,001	0,4	no	*
	01:10	0,0729	0,001	0,3	no	*
	01:20	0,0757	0,001	0,1	no	*
30	01:02	0,762+0,828	0,001	2,6	si	3,3
	01:04				no	---
31	01:02	0,1	0,001	0,9	si	0,3
	01:04	0,1	0,001	0,5	no	ND

* relación área muestra/área blanco menor a 3

** Diluye muestra de 50 $\mu\text{g/g}$



Tabla 2 (Continuación)
Límite de detección

	Dilución	Masa dilución utilizada (g)	Volumen inyectado (ml)	Valor teorico ($\mu\text{g/g}$)	Señal?	Valor medido($\mu\text{g/g}$)
32	01:02	0,1083	0,001	-	si	1
	01:04	0,0584	0,001	-	si	1
	01:08	0,0296	0,001	-	si	1
	01:10	0,0291	0,001	-	si	1
	01:20	0,0159	0,001	-	si	1
33	01:02	0,1224	0,001	1	no	-
	01:04	0,1155	0,001	0,5	no	-
	01:08	0,1012	0,001	0,3	no	-
	01:10	0,1023	0,001	0,2	no	-
	01:20	0,1114	0,001	0,1	no	-
34	01:02	0,1185	0,001	1	no	-
	01:04	0,1085	0,001	0,5	no	-
	01:08	0,1025	0,001	0,3	no	-
	01:10	0,1027	0,001	0,2	no	-
	01:20	0,1011	0,001	0,1	no	-
35*	1 en 5			10	si	
	1 en 10			5	si	
	1 en 20			2,5	si	
	1 en 40			1,25	si	
	1 en 80			0,63	si	No integrable

* Diluye muestra de 50 $\mu\text{g/g}$ con aceite blanco. Informa 0,53 $\mu\text{g/g}$ como limite de cuantificación calculado por extrapolación.

4. RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

En la Tabla 3 puede verse un resumen de las mínimas concentraciones que los participantes declaran detectar. De esta tabla se observa que:

- 4 laboratorios declaran que la mínima concentración que detectan es la muestra sin diluir.
- 6 laboratorios declaran detectar una dilución de 1 en 2.
- 9 laboratorios declaran detectar una dilución 1 en 4.
- 1 laboratorio declara detectar una dilución menor que 1 en 4.

Los laboratorios dieron la siguiente información adicional:

- 3 laboratorios informaron que el aceite usado que se envió como blanco contenía impurezas que se detectan cromatográficamente.
- 4 laboratorios informaron que el aceite usado que se envió como blanco contenía impurezas que se detectan cromatográficamente y que las señales de dichas impurezas no coinciden con las esperadas para PCB.
- 11 laboratorios informan que observan señales en el aceite usado que se envió como blanco que coinciden con las esperadas para PCB. De estos laboratorios, 6 cuantificaron la cantidad de PCBs presentes en el blanco, obteniendo valores que van desde 1,6 $\mu\text{g/g}$ hasta 17 $\mu\text{g/g}$.
- 26 laboratorios no enviaron ningún comentario.



Tabla 3
Mínima dilución detectada por los participantes

	Dilución	Masa dilución utilizada (g)	Volumen inyectado (ml)	Valor teórico ($\mu\text{g/g}$)	Señal?	Valor medido($\mu\text{g/g}$)
1	01:04	0,5092	0,004	0,45	si	0,5
4	01:02	0,1027	0,0025	2,4	si	1,3
5	01:04	0,128+0,384	0,001	0,5	si	1
8	01:04	0,241+0,752	0,001	0,5	si	0,7
9	01:08	0,2424	0,001	0,28	si	0,47
10	sin diluir				si	2,33
11	01:04	0,256+0,784	0,001	0,5	si	0,9
14	01:02	1,0027	0,001	1,35	si	1,3
21	01:02	0,1936	0,002	1,5	si	1,8
22	sin diluir				si	2,03
23	01:04	0,2099	0,001	0,7	si	0,94
24	01:02	0,1034	0,001	1,27	si	1,48
25	01:04	0,0255	0,001	0,08	si	1
26	01:04	0,25	0,001	0,9	si	1,6
29	01:04	0,0702	0,001	0,7	si	0,9
30	01:02	0,762+0,828	0,001	2,6	si	3,3
31	01:02	0,1	0,001	0,9	si	0,3
33	sin diluir					2,05
34	sin diluir					2,03



5. CONCLUSION

El aceite usado que se envió como blanco que se suponía libre de PCBs, generó controversias respecto de su composición.

Este aceite se utilizó para preparar la muestra C, agregándole por pesada la cantidad de PCBs necesaria para obtener una composición de 2 $\mu\text{g/g}$, suponiendo que no contenía PCBs.

Sin embargo, como ya se dijo anteriormente, algunos los laboratorios consideraron que existía PCB en el blanco y lo cuantificaron obteniendo valores que van desde 1,6 $\mu\text{g/g}$ hasta 17 $\mu\text{g/g}$.

Cabe destacar que, involuntariamente, el aceite enviado como blanco se convirtió en la única muestra realmente incógnita del ejercicio. La información disponible a cerca de la misma no es suficiente para sacar conclusiones, ya que no todos los laboratorios enviaron información respecto de su composición.

Dado que la información expuesta presenta contradicciones, hemos considerado que es imposible evaluar estos resultados desde el punto de vista estadístico.