



INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGÍA INDUSTRIAL

RESULTADOS DEL ENSAYO INTERLABORATORIO

**Determinación de PCB's en aceite de transformadores
Marzo 2004**

LISTA DE PARTICIPANTES

ABS Corp.
Monte 6048
Ciudad de Buenos Aires

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

Agua de los Andes
Universidad Nacional de Jujuy
Zorrilla de San Martín 2170
S.S. de Jujuy

Aguas Argentinas
Laboratorio Central
Av. Figueroa Alcorta 6081
Ciudad de Buenos Aires

Borg Austral
Av. de los Constituyentes 4394
Gral. Pacheco, Tigre

CALMING S.A.
Guemes 294
General Gutierrez, Maipú, Mendoza.

**Centro de Análisis Clínicos y
Especializados**
Monteagudo 368
Tucumán

**Centro de Investigaciones
Toxicológicas S.A.**
Av. J. B. Alberdi 2986
Ciudad de Buenos Aires

CEQUIMAP
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba
Ciudad Universitaria, Córdoba

CIC S.A.
Arriola 2725
Lomas del Mirador, Buenos Aires

**Comisión Técnica Mixta de Salto
Grande**
Laboratorio Físico-Químico
Casilla de Correo 106
Concordia, Entre Ríos

**Cooperativa de Trabajo
Transformadores Mar del Plata Ltda.**
Ayolas y Rondeau
Mar del Plata, Buenos Aires

**CORPLAB Argentina
CORPLAB División Perú**
Hernán Cortés 104
Sarandí, Avellaneda

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

Ecochem S.R.L.
Ruta Provincial nº3 km 4,5
San Luis

**Empresa Neuquina De Servicios
de Ingeniería – ENSI**
Ruta 237 km 1278
Arroyito, Neuquen

Empresa Provincial de Energía de Córdoba

Arturo Orgaz 1379
B. Villa Paez, Córdoba

Laboratorio Cataldi

Marconi 5120
Munro, Buenos Aires

Facultad de Agroindustrias UNNE

Cdte. Fernández 755
Roque Sáenz Peña, Chaco

Laboratorio Dr. Lantos

Echeverría 3584
Ciudad de Buenos Aires

Grupo Induser S.R.L.

Caseros 1613
Lomas de Zamora, Buenos Aires

Laboratorio Emisión y Control

Maipú 4169
Ciudadela, Buenos Aires

Instituto Nacional del Agua

Centro de Tecnología del Uso del Agua
Casilla de Correo n° 7
Aeropuerto Ezeiza, Ezeiza, Buenos Aires

Laboratorios Food Science S.A.

Condarco 1136
Ciudad de Buenos Aires

INTI Contaminantes Orgánicos

Parque Tecnológico Miguelete
San Martín, Buenos Aires

Laboratorio French-Echevarne

French 2979
Ciudad de Buenos Aires

INTI Carnes

Parque Tecnológico Miguelete
San Martín, Buenos Aires

Laboratorio Litoral S.A.

Bajada Saladillo s/n
Villa Gobernador Galvez, Santa Fe

KIOSHI S.A.

Montes de Oca 571
Ciudad de Buenos Aires

Laboratorio de Química Fina INTEC – CERIDE

Parque Tecnológico Litoral Centro
RN 168 Paraje El Pozo, Santa Fe

Laboratorio Biomédico Dr. Rapela S.A.

Ramón L. Falcón 2534
Ciudad de Buenos Aires

LAC – Servicio Químico

Luis Agote 611
Godoy Cruz, Mendoza

LAIA S.A.
Soler 4942
(1425) Ciudad de Buenos Aires

QV Chem Servicios
Calle 38 n°27
(B1902ECA), La Plata

Los Conce S.A.
San Antonio 1233
Ciudad de Buenos Aires

SEMAT ARGENTINA S.A.
David Magdalena 4051
Caseros, Ciudad de Buenos Aires

LR Ambiental
Ramón L. Falcón 2534
(1406) Ciudad de Buenos Aires

SGS Argentina S.A.
Salta 2116
Ciudad de Buenos Aires

Microquim S.A.
Av. Triunvirato 3447
Ciudad de Buenos Aires

SIANCO S.A.
Heredia 478
Ciudad de Buenos Aires

Proanálisis S.A.
A.J. Carranza 1947
Ciudad de Buenos Aires

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química
Laboratorio Central de Servicios
Analíticos
Santiago del Estero 2654 - 6° piso
Santa Fe

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

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.

La organización de este ejercicio fue sugerida por el Ente Regulador de la Energía (ENRE) para tener información sobre la comparabilidad de los resultados obtenidos por los laboratorios locales.

En este contexto se ofrecieron hasta el presente cinco ejercicios de intercomparación, para los laboratorios que realizan análisis de PCBs por cromatografía gaseosa. Se enviaron inicialmente muestras sintéticas de diferente composición, conteniendo las tres fracciones de Aroclors más frecuentemente usados en transformadores, disueltos en aceite, sin posibles interferencias, a fin de facilitar la interpretación de los resultados. Una vez conocido el desempeño de los laboratorios para este tipo de muestras, se incremento la complejidad de los ejercicios enviando muestras reales extraídas de transformadores.

1.2. Objetivo de la presente intercomparación

1.2.1. Evaluación del desempeño de los laboratorios

En el presente ejercicio se enviaron dos muestras de aceite usado para evaluar la metodología de trabajo, el funcionamiento de los equipos de medición y la calidad de los materiales de calibración que utilizan los laboratorios.

Se dejó a criterio de los laboratorios participantes diseñar el procedimiento de medición basado en la Norma ASTM ya mencionada.

Cada laboratorio seleccionó el método de cuantificación y el tratamiento previo de la muestra.

Estas muestras se utilizaron para evaluar el desempeño de los laboratorios.

1.2.2. Evaluación de la eficiencia en la cuantificación a bajas concentraciones

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 $\mu\text{g}/\text{ml}$) y una muestra de aceite de transformador usado libre de PCB para ser usada como blanco.

Dado que la discusión de los resultados de las mediciones detalladas en el ítem 1.2.2. merece un análisis más cuidadoso, se decidió informar en primer término la evaluación del desempeño de los laboratorios y dejar la evaluación de los otros datos para un segundo informe que será enviado a la brevedad.

2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1 Preparación de las muestras

Se enviaron tres muestras conteniendo diferentes concentraciones de los Aroclors 1242, 1254 y 1260.

La Muestra A fue preparada por dilución de una muestra sintética utilizada en un ejercicio interlaboratorio anterior. Se diluyó por pesada empleando como solvente aceite de transformador usado.

La Muestra B era una muestra utilizada en un ejercicio interlaboratorio anterior.

La Muestra C fue preparada por dilución de una muestra sintética utilizada en un ejercicio interlaboratorio anterior. Se diluyó por pesada empleando como solvente aceite de transformador usado.

El tratamiento de las muestras se realizó bajo campana de flujo laminar. Se fraccionaron en viales de vidrio incoloro de 10 cm³ de capacidad y boca ancha de clase hidrosol 1 (20 ml) con tapón de goma y precinto de aluminio.

2.2 Valores nominales

Muestra A:	(80	±	8)	μg/g
Muestra B:	(50	±	6)	μg/g
Muestra C:	(2,2	±	0,4)	μg/g

Los valores nominales de las muestras A y C son los resultantes luego de la dilución gravimétrica.

El valor de la muestra B es el valor medio que se obtuvo en el ejercicio interlaboratorio de octubre de 2001.

Las incertidumbres en los valores de concentración se calcularon utilizando los procedimientos recomendados en la Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Eurachem, 2º Ed. 2000.

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

3.1. Método de ensayo

Los laboratorios realizaron el ensayo por cromatografía gaseosa, adaptando el procedimiento descrito en la Norma ASTM D 4059-96.

En la Tabla 1 se encuentra un resumen con la información enviada por los participantes que incluye el detalle de los equipos utilizados y las condiciones cromatográficas.

La norma indica que la cuantificación puede realizarse utilizando distintas opciones como señal del equipo (área, altura, integración).

Si bien se les solicitó a los laboratorios detallar claramente el método de cuantificación, no resultó fácil entender el procedimiento descrito por algunos laboratorios.

En la Tabla 2 se muestra el valor medio obtenido, los patrones utilizados, el tipo de cuantificación y de pretratamiento tal como fueron consignados por cada participante.

3.2. Datos enviados

Los datos enviados por los participantes pueden verse en la Tabla 3.

En los gráficos 1 y 2 se muestran los datos enviados por los participantes y los valores medios interlaboratorio obtenidos con el procedimiento descrito en el ítem 5.

El participante número 23 consignó, además de los datos que se solicitaron en la planilla enviada oportunamente, los valores de las concentraciones correspondientes a los Arocloros individuales.

Estos datos no fueron solicitados y por lo tanto no fueron tenidos en cuenta en la evaluación. Para ésta se consideró solamente la masa total de Aroclors.

Al respecto conviene recordar que la Norma ASTM D 4059 en el punto 13. *Cálculos*, establece que este método se aplica a la determinación del contenido total de PCBs. En dicho ítem se discute la posible superposición de picos de los tres Aroclors y menciona que un analista experto puede reconocer los componentes de una mezcla de Aroclors presentes en una muestra.

El punto 13.3.2. indica que el cálculo de las concentraciones de los componentes individuales es inherentemente impreciso debido a la superposición de picos en el cromatograma, recomendando por lo tanto calcular el contenido total de PCBs.

4. EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se realizó de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en la Bibliografía. Se utilizó como criterio el cálculo del parámetro “z”, definido de la siguiente manera:

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

Donde:

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

x_{ref} = valor asignado a la concentración de los analitos de la muestra enviada.

En este caso se utilizó el valor medio interlaboratorio obtenido con el procedimiento descrito en el ítem 5.

r = número de replicados informados (1, 2, 3)

s_L = desviación estándar (estimador de la reproducibilidad o variancia entre laboratorios)

Este último parámetro es el obtenido mediante el tratamiento estadístico, es decir, representa el desvío estándar de los datos estadísticamente aceptables.

Los valores del parámetro z así obtenido pueden verse en los gráficos 3 y 4.

De acuerdo con la definición dada en el anexo 3, es posible clasificar a los laboratorios de la siguiente forma:

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

5. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

Los datos se sometieron a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 2. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 4.

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

Este procedimiento permitió seleccionar los datos estadísticamente aceptables, a partir de los cuales se calculó el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio.

El resumen de los resultados del análisis de PCBs totales en aceite de transformador se encuentra en la siguiente tabla, expresados como masa de soluto por masa de solución.

	Valor nominal ($\mu\text{g/g}$)	Valor medio interlab. ($\mu\text{g/g}$)	Desviación estándar interlab. (s_L)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual ($s_{L \text{ relativa } \%}$)
Muestra A	80	83,2	10,8	13 %
Muestra B	50	48,2	7,1	14,7 %

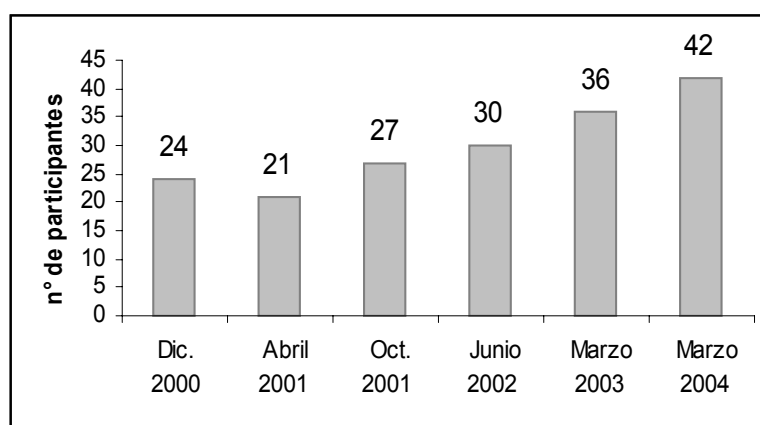
En la Tabla 5 pueden verse los desvíos del promedio de los resultados de cada laboratorio respecto del valor medio interlaboratorio y del valor nominal.

6. RESUMEN

En la tabla siguiente se resume el número de determinaciones satisfactorias, cuestionables y no satisfactorias, evaluadas mediante el parámetro z.

	$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$ Z \geq 3$
Muestra A	39	2	2
Muestra B	40	2	2

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



Hay 13 participantes que intervinieron en todos los interlaboratorios. De estos, 9 participantes reportaron datos satisfactorios en todos los interlaboratorios.

El número de participantes que reportaron datos satisfactorios respecto del número total de participantes en los distintos interlaboratorios fueron los siguientes (expresados como porcentaje):

Interlaboratorio	% satisfactorios
Dic. 2000	79
Abril 2001	95
Octubre 2001	78
Junio 2002	90
Marzo 2003	78
Marzo 2004	86

Puede destacarse el grado de acuerdo obtenido teniendo en cuenta el continuo aumento en la complejidad de la muestra en cada uno de los ensayos y la cantidad de participantes que intervienen por primera vez.

6.1. Materiales de referencia

En la siguiente tabla se muestra la marca de patrón utilizado, la cantidad de laboratorios que utilizaron esa marca y el promedio obtenido por estos participantes para cada una de las muestras.

Marca de material de referencia utilizado	Cantidad de laboratorios	Promedio MUESTRA A	Promedio MUESTRA B
AccuStandar	27	80,6	47,6
Supelco	8	90,8	51,3
ChemService	3	83,8	48,5
UltraScientific	2	84,6	49,8
Lab. Campbell USA	1	89,1	69,3

Se aclara que si bien están separados por marca, en cada caso hubo diferencias en el procedimiento de preparación de los materiales de referencia que se usaron para la calibración del cromatógrafo.

En los resultados obtenidos no se observan diferencias significativas que indiquen alguna tendencia.

6.2. Método de cuantificación

Método de cuantificación utilizado	Cantidad de laboratorios	Promedio MUESTRA A	Promedio MUESTRA B
Area de picos seleccionados	21	89,0	50,4
Area total (envolvente)	14	74,8	47,9
Suma total de alturas	1	77,7	37

Las diferencias obtenidas no son significativas teniendo en cuenta la incertidumbre del método.

6.3. Tratamiento previo de la muestra

A continuación se muestran las diferencias entre los distintos tipos de pretratamiento utilizados por los laboratorios.

Tipo de pretratamiento efectuado	Cantidad de laboratorios	Promedio MUESTRA 1	Promedio MUESTRA 2
Acido sulfúrico	22	85,6	48,8
Florisil	6	78,9	44,4
Acido sulfúrico + Florisil	9	81,7	49,5
Otros	2	87,2	48,9

6.4. Precisión de los resultados

En la siguiente tabla se resumen los valores de las concentraciones, el valor medio interlaboratorio, la desviación estándar, la desviación estándar relativa porcentual y el sesgo respecto del valor de referencia para las distintas muestras analizadas en todos los ejercicios efectuados hasta la fecha.

		Diciembre 2000	Abril 2001	Octubre 2001	Junio 2002	Marzo 2003	Marzo 2004
Muestra A	Valor medio ($\mu\text{g/g}$)	346	192	496	29	22	83
	Desv. estándar ($\mu\text{g/g}$)	54	34	62	7	4	11
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	16	18	12,5	23	20	13
	Sesgo ($\mu\text{g/g}$)	-33	-25	---	---	-2	3
Muestra B	Valor medio ($\mu\text{g/g}$)	---	50	50	45	220	48
	Desv. estándar ($\mu\text{g/g}$)	---	8	16	7	30	7
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	---	16	32	16	14	15
	Sesgo ($\mu\text{g/g}$)	---	-3	---	1	7	-2
Muestra C	Valor medio ($\mu\text{g/g}$)	---	---	---	216	9,1	---
	Desv. estándar ($\mu\text{g/g}$)	---	---	---	23	2	---
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	---	---	---	11	22	---
	Sesgo ($\mu\text{g/g}$)	---	---	---	-24	-0,6	---

La muestra B del ejercicio de octubre de 2001 fue enviada nuevamente en el presente ejercicio.

Los valores medios interlaboratorio en ambos casos coinciden dentro de la incertidumbre de medición del método. Sin embargo, la dispersión de resultados en el caso del ejercicio del 2001 fue mayor, siendo la más alta obtenida en los distintos ejercicios para esta concentración.

ANEXO 1
TABLAS Y GRAFICOS

TABLA 1
Condiciones cromatográficas

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
Shimadzu GC 9A	Manual 265°C	DB	200°C 4°C/min hasta 220°C 6°C/min hasta 244°C 12°C/min hasta 280°C	---	ECD 300°C
Hewlett Packard 5890 Serie II	Manual split-splitless 260°C	CP – SIL24CB 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	100°C (1 min.) 3°C/min hasta 250°C (9 min.)	15 psi	ECD 280°C
GC System 6890 Series Agilent	Automática Inyector 7683 Series, HP Inyector de empacadas con purga en EPC. 275 °C	HP 1 (Crosslinker methyl siloxane) 30 m x 530 µm x 0.88 µm	190°C (1 min.) 12°C/min hasta 290°C 290° (6 min.)	30 cm/seg P: 4 psi	ECD 320°C
Varian CP 3800	inyector Varian 1177 300°C	HP 5 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	190°C (1 min.) 15°C/min hasta 300°C	3.0 ml/min	ECD 315°C
CG Hewlett Packard 6890 Plus	Inyector automático 270°C	HP 1701 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	150°C 20°C/min hasta 200°C 5°C/min hasta 270°C (3.5 min.)	1,4 ml/min	ECD 320 °C
Hewlett Packard 6890 Plus	Manual Split/splitless 275°C	HP 1 15 m x 0.53 mm x 1.5 µm	190°C (1 min.) 11°C/min hasta 225°C (1 min.) 17°C/min hasta 290°C (1 min.)	8 ml/min	Micro ECD 320°C
CG Hewlett Packard 6890	Manual 240 °C	HP 5 30 m x 0.53 mm x 1,5 µm	215 °C	10 ml/min	ECD 300 °C
CG Hewlett Packard 5890 Serie I	270°C	HP – 608	230 °C	P: 20 psi	ECD 320°C
Hewlett Packard 6890	Split/Splitless 250 °C	HP 5 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	80°C hasta 300°C	2,8 ml/min	ECD 330°C
CG Hewlett Packard 5890 Serie II	Automático 250°C	SPB 5 15 m x 0.32 mm x 0.25 µm	140°C (2 min) a 290°C (1 min) a 14°C/min	2 ml/min	ECD 320°C
Shimadzu GC 17A	Automatica 280°C	Capilar SPB 5 15 m x 0.32 mm x 0.32 µm	240°C	28 cm/seg	ECD 300°C
Perkin Elmer Auto System XL	Manual Split/splitless 275°C	SPB 608 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	180°C 10°C/min hasta 290°C (15 min)	14 psi	ECD 400°C
CG Hewlett Packard 6890 +	Split/splitless 300°C	HP 5 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	165°C 5°C/min hasta 280°C	1,2 ml/min	Micro ECD 300°C

TABLA 1
Condiciones cromatográficas (Continuación)

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
Shimadzu GC 17	Directa 300°C	Capilar SE 30 de 30 m	220°C hasta 300°C	33 ml/min	ECD (Ni ⁶³) 300°C
Perkin Elmer Auto System	Automática 250°C	PONA 50 m x 0.2 mm	180°C (2 min.) 5°C/min hasta 260°C (30 min.)	1 ml/min	ECD 380°C
Hewlett Packard 5890 Serie II	Manual 230°C	RTX 1701 / DB 608	205°C	8 ml/min	ECD 300°C
Konik HRGC 4000 B	Manual split/ splitless 280°C	HT8 SGE Capillary Column (8% phenyl polysiloxane- carborane)	100°C (1 min.) 17°C/min hasta 200°C 2,7°C/min hasta 280°C (1 min)	1,5 ml/min	ECD 300°C
CG Agilent 6890 Plus	Splitless Automática 270°C	HP 5 30 m x 0.32 mm	100°C (1 min.) 7°C/min hasta 280°C (3 min.)	1.2 ml/min	ECD 300°C
Hewlett Packard 5890	Splitless 250°C	HP 1 30m x 0.25 mm x 0.25 µm	150°C hasta 280°C	1 ml/min	ECD 300°C
Shimadzu GC 14B	Split/Splitless 240°C	Chrompack CPSil – 8CB 30m x 0.25 mm x 0.25 µm	200°C	1 ml/min	ECD 300°C
CG Agilent 6890	Split Automática 270°C	HP 5 MS 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	130°C (1 min) 5°C/min hasta 280°C (8 min); 290°C (3 min.)	1,5 ml/min	ECD 300°C
CG Hewlett Packard 5890	Split/splitless 280°C	Capilar HP 5 MS- 5 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	50°C (1 min.) 30°C/min hasta 200°C (2 min) 10°C/min hasta 320°C (5 min.)	1.5 ml/min	ECD 330°C
Perkin Elmer, modelo Clarus 500	Split 275°C	Elite 1 15 m x 0.53 mm x 1.5 µm	190°C (1 min.) 11°C/min hasta 225°C (1 min) 17°C/min hasta 290°C (5 min.)	12 ml/min	ECD 400°C
Hewlett Packard 6890	Split - Manual 260°C	HP 5 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	240°C	1,1 ml/min	ECD 310°C
Hewlett Packard 6890	Automática HP 7673 A 280°C	Chrompack CPSil – 8CB	100°C (3 min) 20°C/min hasta 300°C (5 min)	1 ml/min	ECD 325°C
Hewlett Packard 6890	Automática HP 7673 A 265°C	Chrompack CPSil – 8CB	100°C (3 min) 20°C/min hasta 300°C (5 min)	1 ml/min	ECD 325°C
Varian CP 3800	Automática CPO 8400 250°C	HP 5 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	90°C (1 min.) 30°C/min hasta 260°C (10 min)	4 ml/min	ECD 300°C

TABLA 1
Condiciones cromatográficas (Continuación)

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
Finnigan 9001	Directa 320°C	3% de SE 30 2.5 m x 2 mm	280°C	60 ml/min	ECD 320°C
Varian 3400	Manual 215°C	DB 608 30 m x 0.53 mm x 0.83 µm	200°C	6 ml/min	ECD 300°C
CG Hewlett Packard 5890 Serie II	Manual con microjeringa 280°C	ULTRA 2 50 m x 0.32 mm	250 °C	4 ml/min	ECD 300°C
Hewlett Packard 6890	Splitless con inyector automático 300°C	HP 1 25 m x 0.23 mm x 0.25 µm	70°C (1 min.) 30°C/min hasta 200°C 6°C/min hasta 270°C (1,3 min.)	2 ml/min	ECD 300°C
Hewlett Packard 5890	Autosampler 275°C	JW DB5 15 m x 0.53 mm x 1.5 µm	190°C (1 min.) 11°C/min hasta 225°C (1 min.) 17°C/min hasta 290°C (1 min.)	53,2 cm/seg	ECD 320°C
CG Hewlett Packard 5892 – Serie II	Split 260°C	Capilar HP 1 30 m x 0.32 µm	120°C (1 min.) 30°C/min hasta 180°C (2 min) 10°C/min hasta 290°C	10 ml/min	ECD 300°C
Shimadzu GC 17A	Splitless Manual 275°C	CP-SIL 5B 15 m x 0.53 mm x 1.5 µm	190°C y gradiente hasta 290°C	12 ml/min	ECD 310°C
Hewlett Packard 5890 Serie II	Splitless con inyector automático 220°C	HP 5 15 m x 0.53 mm x 0.15 µm	220°C (15 min.) 10°C/min hasta 260°C (6 min)	6 ml/min	ECD 290°C
Perkin Elmer, modelo Clarus 500	Splitless automático 300°C	Capilar PE 15 m x 0.53 mm x 1,5 µm	160°C 10°C/min hasta 280°C	8 ml/min	ECD 375°C
CG Hewlett Packard 5890	Automático 220°C	Empacada (1% DC 200 + 3%QFI) + 3% XE-60 s/cromos WHP 100/200	190 °C	46 ml/min	ECD 310°C
Hewlett Packard 5890 Serie II	Split 290°C	HP 5 MS 30m x 0.25 mm x 1 µ	150°C (2 min.) 15°C/min hasta 290°C (20 min)	2 ml/min	ECD 310°C
Perkin Elmer Auto System XL	AutoSample 275°C	PE1 15 m x 0.53 mm x 1,5 µm	190°C 11°C/min hasta 225°C (1 min) 17°C/min hasta 290°C (13 min)	30 psi 40 ml/min	ECD 400°C
Agilent 6890 A	Automática Inyector Agilent 7683 Splitless 250 °C	HP 5 30 m x 320 µm x 0.25 µm	100°C a 12°C/min hasta 160°C 5°C/min hasta 295°C (5 min)	1 ml/min	ECD 300°C

TABLA 2
Datos complementarios

n° ensayo	PCBs Totales (µg/g)			Cuantificación	Pretratamiento	Patrones
	Promedio MA	Promedio MB	Promedio MC			
1	78,5	43,5	1,8	Área de picos característicos	Florisil	Chem Service
2	79,9	40,5	ND	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
3	67,7	42,0	4,7	Área total	Florisil - Ácido sulfúrico	Accustandad
4	72,2	42,6	2,4	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
5	78,4	43,1	3,6	Envolvente	Ácido sulfúrico	Accustandad
6	125,9	64,6	4,0	Estándar Externo. Envolvente	Ácido sulfúrico	Accustandad
7	94,0	47,7	<3	Área de picos característicos	Alúmina - Ácido sulfúrico	Supelco
8	77,2	40,3	3,4	Envolvente	Ácido sulfúrico	Accustandad
9	89,2	46,8	2,3	Área de picos característicos	Florisil	Supelco
10	91,7	47,3	2,3	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
11	93,6	53,4	2,3	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Ultra Scientific
12	74,6	42,6	3,4	Envolvente	Ácido sulfúrico	Accustandad
13	89,1	69,6	3,4	Área de picos característicos	Florisil - Ácido sulfúrico	Campbell USA
14	80,0	45,0	2,7	Área total	Florisil - Ácido sulfúrico	Supelco
15	92,2	52,5	2,7	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
16	95,7	57,7	NA	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
17	81,4	53,8	ND	Área total	Florisil - Ácido sulfúrico	Supelco
18	97,7	49,7	3,2	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Supelco
19	69,4	52,1	3,3	Estándar Externo. Envolvente	Ácido sulfúrico	Accustandad
20	97,0	50,3	2,5	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
21	77,7	43,3	2,9	Envolvente	Florisil - Ácido sulfúrico	Accustandad
22	72,5	46,4	2,0	Área total	Florisil	Accustandad
23	60,8	36,7	2,8	Picos característicos	Florisil	Accustandad
24	108,2	57,7	2,5	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
25	88,0	49,0	2,7	No informa	Florisil - Ácido sulfúrico	No informa
26	75,7	46,3	3,6	Área de picos característicos	Florisil - Ácido sulfúrico	Ultra Scientific
27	93,3	55,9	NA	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Chem Service
28	97,3	50,0	2,7	No informa	No informa	Supelco
29	68,9	39,2	2,9	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
30	114,2	66,1	5,5	Área de picos característicos	Florisil - Ácido sulfúrico	Supelco
31	79,7	46,0	1,8	Área total	Ácido sulfúrico	Chem Service
32	40,8	62,6	2,5	Área total	Ácido sulfúrico	Accustandad
33	91,0	40,9	2,1	No informa	No informa	No informa
34	90,6	44,4	2,0	No informa	No informa	No informa
35	94,2	50,4	1,9	Área - altura de picos característicos	Florisil - Ácido sulfúrico	Accustandad
36	88,9	55,7	ND	Área total de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
37	93,3	50,7	2,4	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
38	106,0	54,0	2,1	Área total de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
39	96,3	71,7	<10	Estándar interno. Picos característicos	Ácido sulfúrico	Supelco
40	77,7	37,0	5,6	Sumatoria de alturas	Ácido sulfúrico	Accustandad
41	74,0	38,0	5,7	Picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
42	64,0	46,7	---	Área total	No informa	Accustandad
43	---	42,3	---	Área total	No informa	Accustandad
44	80,5	50,2	---	No informa	Columna Bond Elut	Accustandad

TABLA 3
Datos enviados por los participantes

n° lab.	Muestra A - PCBs Totales (µg/g)				Muestra B - PCBs Totales (µg/g)				Muestra C - PCBs Totales (µg/g)			
	N°	R 1	R 2	R 3	N°	R 1	R 2	R 3	N°	R 1	R 2	R 3
1	7	80,4	78,8	76,3	10	40,8	46,3	43,4	19	2,2	1,4	1,8
2	33	79,7	80,9	79,2	43	40,6	39,8	41,1	4	ND	ND	ND
3	19	70	66	67	2	44	40	42	40	4,9	4,5	4,8
4	32	72,1	71,2	73,4	44	41,8	42,7	43,3	8	2,6	2,4	2,1
5	25	77,1	79,4	78,8	19	42,1	43,3	43,8	6	3,4	3,5	3,9
6	10	123,44	126,8	127,6	20	62,8	65,98	64,9	46	3,6	4,8	3,7
7	20	96	90	96	48	48	50	45	26	<3	<3	<3
8	46	76,3	78,8	76,5	42	40	40,2	40,8	9	3,7	3,5	3
9	28	92,5	86,8	88,3	12	48,9	45	46,5	2	2,4	2,3	2,1
10	18	92	91	92	3	45	49	48	31	2	3	2
11	29	94,4	91,6	94,7	35	53,8	49,8	56,5	7	2,21	2,28	2,38
12	4	75,1	74,4	74,4	24	41,9	43,2	42,6	41	3,6	3,2	3,4
13	36	86,6	87,7	92,9	40	69,9	69,8	69,2	10	4,3	2,9	3
14	13	80	80	80	49	45	45	45	9	2,7	2,7	2,7
15	31	94	92	90,5	4	53	51,5	53	50	3	2,5	2,5
16	43	94	98	95	15	57	58	58	16	NA	NA	NA
17	42	81,2	80,4	82,7	32	52,9	55,5	53	21	ND	ND	ND
18	39	91	98	104	21	47	49	53	45	3,2	3,3	3
19	12	69,8	67,8	70,5	8	54,1	51,3	50,9	30	3,2	3,1	3,5
20	21	95	100	96	18	48,1	50,7	52,1	24	2,2	2,4	2,8
21	22	77	78	78	27	43	44	43	35	3,3	2,7	2,7
22	40	74,1	72,2	71,2	34	48	45	46,2	22	2	2,2	1,9
23*	8	60,35	60,76	61,29	37	36,05	36,96	36,94	14	2,7	2,88	2,75

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

ensayo	M	Conc. (µg/g)	Aroclor1242	Aroclor1254	Aroclor1260	M	Aroclor1242	Aroclor1254	Aroclor1260	M	Aroclor1242	Aroclor1254	Aroclor1260
23	A	Replic. 1	22,0	17,5	20,9	B	11,1	11,7	13,23	C	1,48	0,68	0,54
		Replic. 2	22,4	16,8	21,6		11,31	12,2	13,4		1,52	0,8	0,58
		Replic. 3	21,9	19,0	60,8		11,64	11,98	13,32		1,45	0,7	0,6

TABLA 3
Datos enviados por los participantes (Continuación)

n° lab.	Muestra A - PCBs Totales (µg/g)				Muestra B - PCBs Totales (µg/g)				Muestra C - PCBs Totales (µg/g)			
	N°	R 1	R 2	R 3	N°	R 1	R 2	R 3	N°	R 1	R 2	R 3
24	41	107	108,7	108,8	36	56,2	57,2	59,7	33	2,58	2,41	2,6
25	15	87	88	89	23	48	49	50	29	3	3	2
26	2	78	75	74	5	48	46	45	28	3,6	3,4	3,8
27	45	93,6	90,5	95,7	31	56,8	55,1	55,7	34	ND	ND	ND
28	23	97	96	99	7	49	51	50	5	2	3	3
29	34	68,7	68,6	69,5	45	39,5	38,8	39,3	13	2,9	3,1	2,8
30	44	105,9	122,5	114,3	6	63,9	62,2	72,3	42	5,1	6,1	5,4
31	9	79	82	78	22	43	44	51	25	2,4	1,4	1,7
32	6	39	39,4	43,9	39	59,3	62,6	65,9	18	2,6	2,7	2,2
33*	3	90,87	89,59	92,51	41	41,27	40,80	40,75	49	2,21	1,75	2,20
34*	24	91,35	89,57	90,75	29	44,35	44,53	44,23	27	2,10	1,95	2,05
35	37	95,1	92,4	95,2	50	52,4	50,2	48,5	37	1,6	1,7	2,3
36	47	91,9	85,4	89,5	28	54	54,9	58,1	48	ND	ND	ND
37	30	93	95	92	38	52	49	51	32	2,2	2,6	2,3
38	35	96	116	106	11	51	59	52	44	1,8	2	2,5
39	11	103	93	93	14	74	70	71	15	< 10	< 10	< 10
40**	50	76	77	80	17	37	37	37	38	5,6	5,6	5,5
41	38	75	73	74	30	39	37	38	39	5	6	6
42	1	64	65	63	25	41	50	49	---	---	---	---
43	---	---	---	---	33	41	39	47	---	---	---	---
44	49	80,3	78,1	83,0	47	48,2	50,3	52,0	---	---	---	---

* Los laboratorios n° 33 y 34 restaron la señal del blanco al cuantificar la muestra C.

** El laboratorio n°40 informó contenidos de PCB's en el blanco de 4,4 - 4,4 - 4,7.

TABLA 4
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° ensayo	PCBs Totales (µg/g) - Muestra A				PCBs Totales (µg/g) - Muestra B			
	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T
1	80,4	78,8	76,3		40,8	46,3	43,4	
2	79,7	80,9	79,2		40,6	39,8	41,1	
3	70,0	66,0	67,0		44,0	40,0	42,0	
4	72	71	73		42	43	43	
5	77,1	79,4	78,8		42,1	43,3	43,8	
6	123,4	126,8	127,6	I	62,8	66,0	64,9	
7	96,0	90,0	96,0		48,0	50,0	45,0	
8	76,3	78,8	76,5		40,0	40,2	40,8	
9	92,5	86,8	88,3		49	45	47	
10	92,0	91,0	92,0		45,0	49,0	48,0	
11	94	92	95		54	50	57	
12	75,1	74,4	74,4		42	43	43	
13	87	88	93		70	70	69	I
14	80,0	80,0	80,0		45	45	45	
15	94	92	91		53	52	53	
16	94,0	98,0	95,0		57,0	58,0	58,0	
17	81	80	83		53	56	53	
18	91	98	104	C	47	49	53	
19	69,8	67,8	70,5		54,1	51,3	50,9	
20	95	100	96		48	51	52	
21	77,0	78,0	78,0		43	44	43	
22	74	72	71		48	45	46	
23	60	61	61		36	37	37	
24	107,0	108,7	108,8		56	57	60	
25	87	88	89		48	49	50	
26	78,0	75,0	74,0		48,0	46,0	45,0	
27	94	91	96		57	55	56	
28	97,0	96,0	99,0		49,0	51,0	50,0	
29	69	69	70		40	39	39	
30	106	123	114	C	64	62	72	
31	79,0	82,0	78,0		43	44	51	
32	39	39	43,9	I	59	63	66	
33	90,9	89,6	92,5		41,3	40,8	40,8	
34	91,4	89,6	90,8		44,4	44,5	44,2	
35	95,1	92,4	95,2		52	50	49	
36	91,9	85,4	89,5		54,0	54,9	58,1	
37	93,0	95,0	92,0		52,0	49,0	51,0	
38	96,0	116,0	106,0	C	51,0	59,0	52,0	
39	103,0	93,0	93,0	C	74,0	70,0	71,0	I
40	76,0	77,0	80,0		37,0	37,0	37,0	
41	75,0	73,0	74,0		39,0	37,0	38,0	
42	64,0	65,0	63,0		41,0	50,0	49,0	
43	---	---	---		41,0	39,0	47,0	
44	80,3	78,1	83		48,2	50,3	52	

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.

TABLA 5
Desvío respecto del valor nominal y
del valor medio interlaboratorio

n° ensayo	Muestra A			Muestra B		
	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab	% desvío v.nominal	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab	% desvío v.nominal
1	78,5	-5,6	-1,9	43,5	-9,8	-13,0
2	79,9	-3,9	-0,1	40,5	-16,0	-19,0
3	67,7	-18,7	-15,4	42,0	-12,9	-16,0
4	72,2	-13,2	-9,7	42,6	-11,6	-14,8
5	78,4	-5,7	-2,0	43,1	-10,7	-13,9
6	125,9	51,4	57,4	64,6	33,9	29,1
7	94,0	13,0	17,5	47,7	-1,1	-4,7
8	77,2	-7,2	-3,5	40,3	-16,3	-19,3
9	89,2	7,2	11,5	46,8	-2,9	-6,4
10	91,7	10,2	14,6	47,3	-1,8	-5,3
11	93,6	12,5	17,0	53,4	10,7	6,7
12	74,6	-10,3	-6,7	42,6	-11,7	-14,9
13	89,1	7,1	11,3	69,6	44,4	39,3
14	80,0	-3,8	0,0	45,0	-6,7	-10,0
15	92,2	10,8	15,2	52,5	8,9	5,0
16	95,7	15,0	19,6	57,7	19,6	15,3
17	81,4	-2,1	1,8	53,8	11,6	7,6
18	97,7	17,4	22,1	49,7	3,0	-0,7
19	69,4	-16,6	-13,3	52,1	8,1	4,2
20	97,0	16,6	21,3	50,3	4,3	0,6
21	77,7	-6,6	-2,9	43,3	-10,1	-13,3
22	72,5	-12,9	-9,4	46,4	-3,8	-7,2
23	60,8	-26,9	-24,0	36,7	-24,0	-26,7
24	108,2	30,0	35,2	57,7	19,7	15,4
25	88,0	5,8	10,0	49,0	1,6	-2,0
26	75,7	-9,0	-5,4	46,3	-3,9	-7,3
27	93,3	12,1	16,6	55,9	15,9	11,7
28	97,3	17,0	21,7	50,0	3,7	0,0
29	68,9	-17,1	-13,8	39,2	-18,7	-21,6
30	114,2	37,3	42,8	66,1	37,2	32,3
31	79,7	-4,2	-0,4	46,0	-4,6	-8,0
32	40,8	-51,0	-49,0	62,6	29,8	25,2
33	91,0	9,4	13,7	40,9	-15,1	-18,1
34	90,6	8,9	13,2	44,4	-8,0	-11,3
35	94,2	13,3	17,8	50,4	4,5	0,7
36	88,9	6,9	11,2	55,7	15,5	11,3
37	93,3	12,2	16,7	50,7	5,1	1,3
38	106,0	27,4	32,5	54,0	12,0	8,0
39	96,3	15,8	20,4	71,7	48,7	43,3
40	77,7	-6,6	-2,9	37,0	-23,3	-26,0
41	74,0	-11,0	-7,5	38,0	-21,2	-24,0
42	64,0	-23,1	-20,0	46,7	-3,2	-6,7
43	---	---	---	42,3	-12,2	-15,3
44	80,5	-3,3	0,6	50,2	4,1	0,3

Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - Muestra A

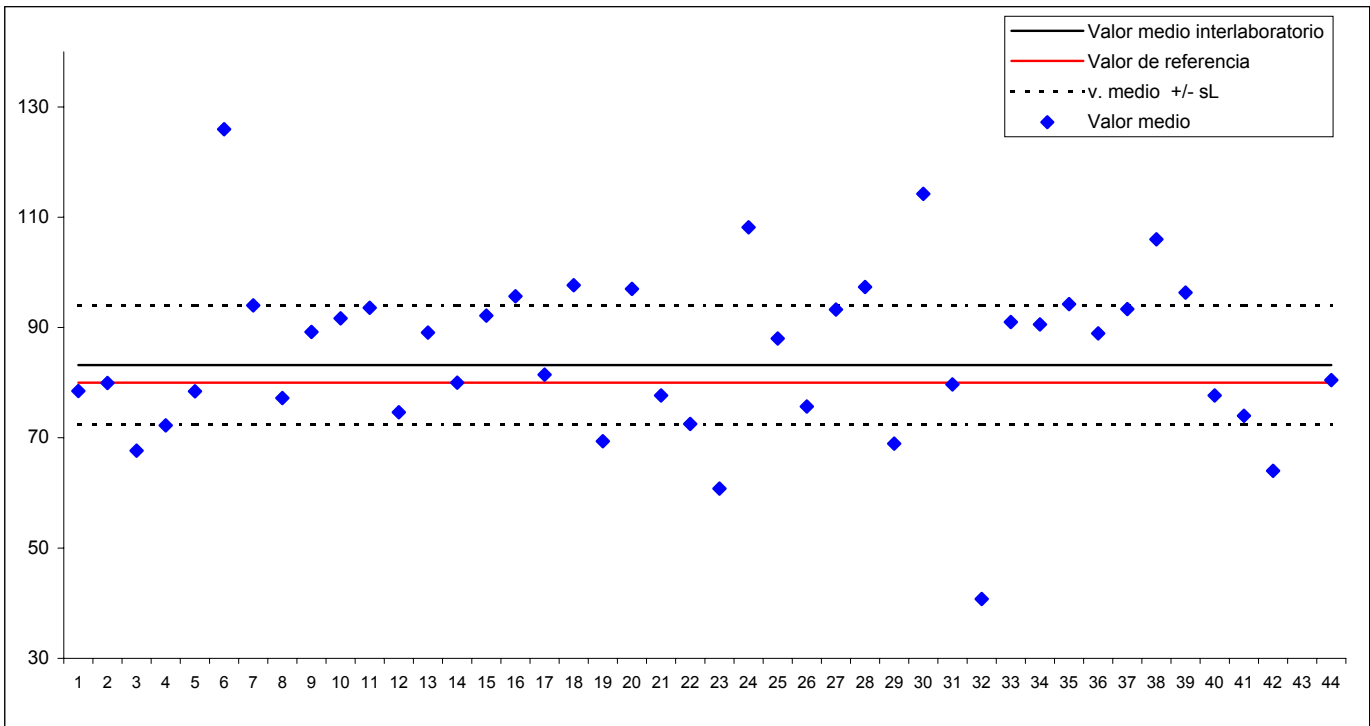


Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Muestra B

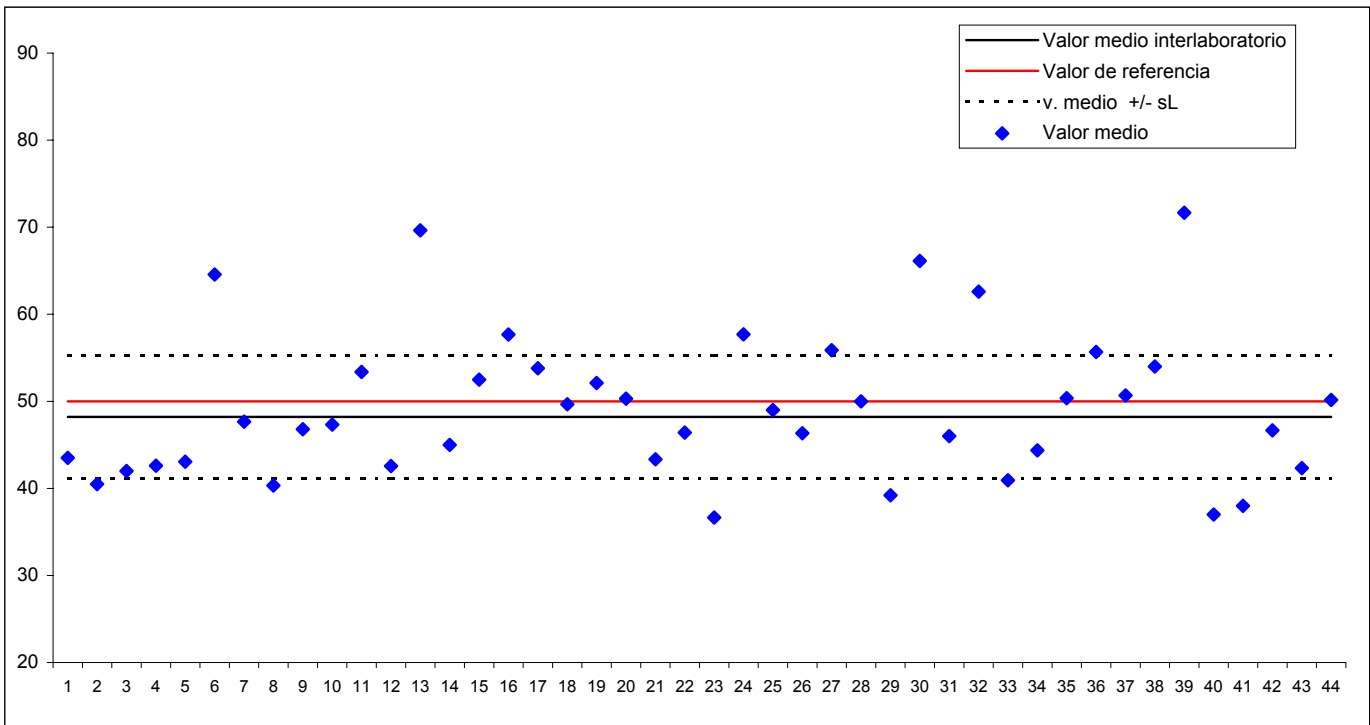


Gráfico 3
Parámetro z - Muestra A

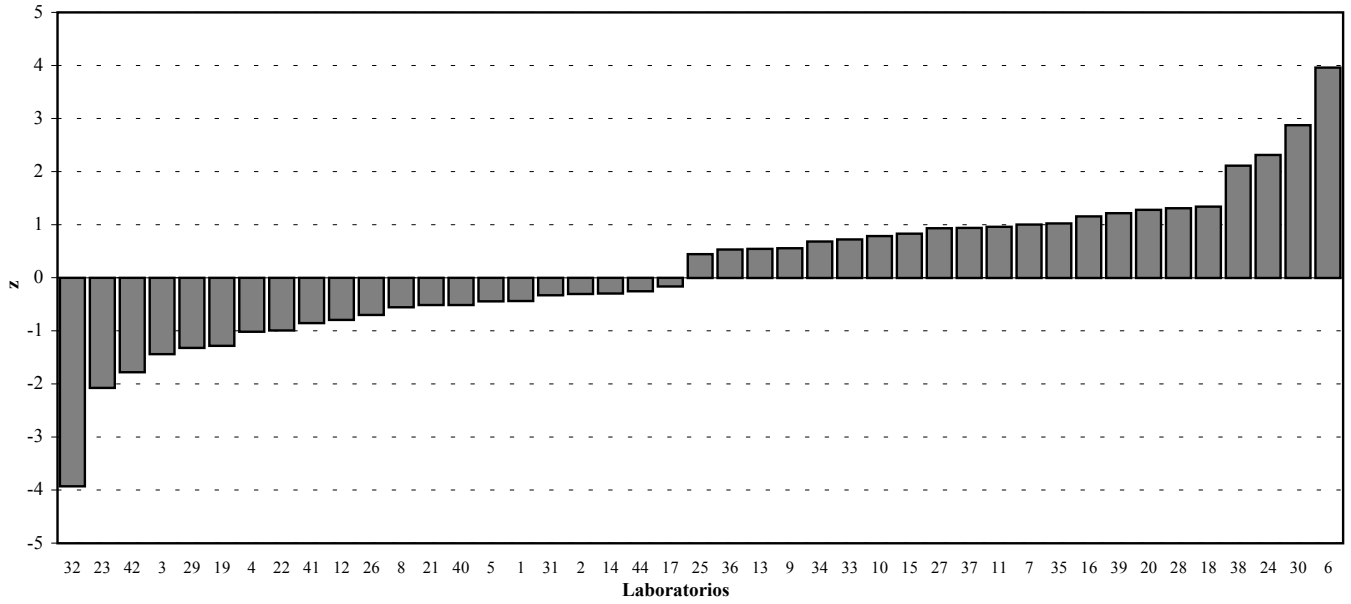
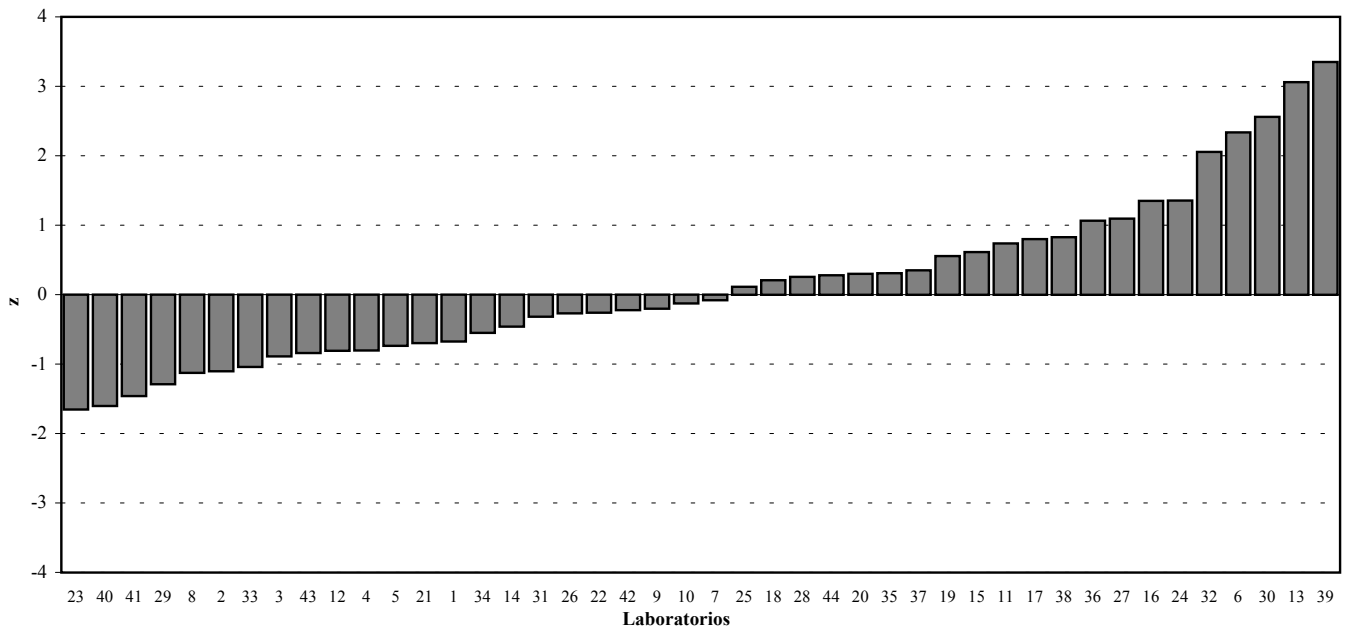
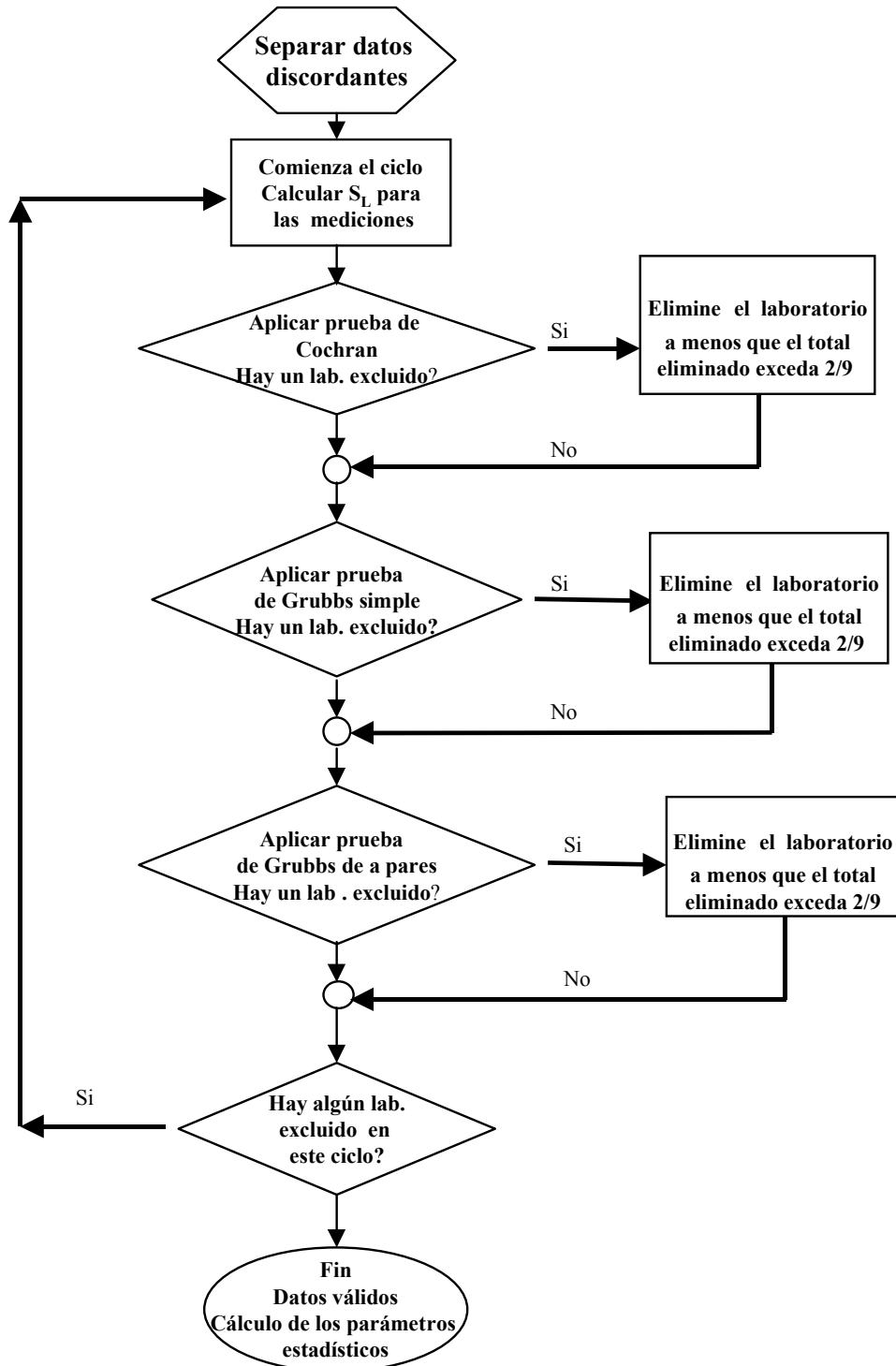


Gráfico 4
Parámetro z - Muestra B



ANEXO 2



ANEXO 3

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.

Desviación estándar de repetibilidad: Es la desviación 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.

Desviación estándar de la reproducibilidad: Es la desviación estándar de resultados de ensayos obtenidos en condiciones de reproducibilidad. Es un parámetro de 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 reproducibilidad.

Tratamiento de los resultados

Definiciones Generales

n = número de datos

x_i = datos

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

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

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

% de desviación respecto del valor de referencia = $[(x_i - \text{val. ref.}) / \text{val. ref.}] 100$

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: $x_i - \text{val. ref.}$ (5).

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

El valor de la desviación estándar que se utiliza puede ser fijado a priori por acuerdo de los participantes basándose en expectativas de desempeño. También puede ser estimado a partir de los resultados del interlaboratorio luego de eliminar los datos discordantes 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 una desviación estándar unitaria. 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 la desviación estándar de esos L promedios (designada como la s original). Se calcula la desviación estándar 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 la desviación estándar como sigue:

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

El más alto 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 desviaciones 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.

BIBLIOGRAFIA

1. ISO 5725. Parts 1-6 (1994). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
2. ISO - CASCO 322 . Proficiency testing by interlaboratory comparisons.
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. ISO/IEC Guide 43-1
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies. ISO/IEC Guide 43-2
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, Second edition (2000).
7. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland 1993.
8. ASTM D 4059 – 00. Standard Test Method for Analysis of Polychlorinated Biphenyls in Insulating Liquids by Gas Chromatography.