

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



ENSAYO INTERLABORATORIO

“Determinación de PCB´s en aceite de transformadores”

Marzo 2005

Lista de Participantes

ABS Corp.
Monte 6048
Ciudad de Buenos Aires

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

Agua de los Andes
Fac. Ingeniería de la UNJu
Laboratorio de Cromatografía gaseosa y
espectrometría de masa
Alvear 941
S.S. de Jujuy

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

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

CERIDE
Güemes 3450
Santa Fe, Santa Fe

CIC S.R.L
Arriola 2725
Lomas del Mirador, Buenos Aires

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

CORPLAB Argentina
Hernán Cortés 104
Sarandí, Avellaneda

CORPLAB Perú
Av. Paseo de la República 6237/39
Lima, Perú

CORPLAB Brasil
Av. Paseo de la República 6237/39
San Pablo, Brasil

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

Empresa Provincial de Energía de
Córdoba
Arturo Orgaz 1379
B. Villa Páez, Córdoba

Ecochem S.R.L.
Ruta Provincial n°3 km 4,5
San Luis

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

Facultad de Agroindustrias
Laboratorio de cromatografía
UNNE
Cdte. Fernández 755
Roque Sáenz Peña, Chaco



Grupo Induser S.R.L.
Caseros 1613
Lomas de Zamora, Buenos Aires

Laboratorios Food Science S.A.
Condarco 1136
Ciudad de Buenos Aires

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

Laboratorio French S.A.
French 2979
Ciudad de Buenos Aires

INTI Contaminantes Orgánicos
Parque Tecnológico Miguelete
San Martín, Buenos Aires

Laboratorio C&D
Calle 65 n°1312
La Plata, 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

LABSA
Güemes 294
General Gutiérrez, Maipú, Mendoza

Laboratorio Biomédico Dr. Rapela S.A.
Ramón L. Falcón 2534
Ciudad de Buenos Aires

LAC – Servicio Químico
Luis Agote 611
Godoy Cruz, Mendoza

Laboratorio Cataldi
Marconi 5120
Munro, Buenos Aires

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

Laboratorio Dr. Lantos
Echeverría 3584
Ciudad de Buenos Aires

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

Laboratorio Emisión y Control
Maipú 4169
Ciudadela, Buenos Aires

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

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

**Servicios Ecológicos de Rosario
(Greenlab)**
Bv. Rondeau 304
Rosario, Santa fe

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

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

QV Chem Servicios
Calle 38 n°27
La Plata, Buenos Aires

**Universidad Nacional de Entre Ríos
Facultad de Cs. de la Alimentación**
Monseñor Tavella 1450
Concordia, Entre Ríos

SEMAT ARGENTINA S.A.
David Magdalena 4051
Caseros, 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

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 mas 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.

Este ensayo fue organizado y evaluado por el Programa de Metrología Química del INTI.
Dra. Celia Puglisi
Lic. Liliana Castro
Tco. Mariano Tilve
Tca. Alejandra García Piantanida

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 1 fue preparada por dilución gravimétrica de una muestra sintética preparada a partir de los siguientes arocloros:

- Aroclor 1242, C-242N, AccuStandard, Inc. Lot: 01141-A
- Aroclor 1254, C-254N, AccuStandard, Inc. Lot: 124-191-B
- Aroclor 1260, C-260N, AccuStandard, Inc. Lot: 021-020

Esta se diluyó por pesada utilizando aceite de transformador usado como solvente.

La Muestra 2 consistía en una muestra utilizada en un ejercicio interlaboratorio anterior.

La Muestra 3 fue preparada por dilución de una muestra real utilizada en un ejercicio interlaboratorio anterior. Esta se diluyó por pesada utilizando aceite de transformador sin uso como solvente.

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 1:	(46	±	1)	µg/g
Muestra 2:	(83	±	6)	µg/g
Muestra 3:	(2,0	±	0,5)	µg/g

Los valores nominales de las muestras 1 y 3 son los resultantes luego de la dilución gravimétrica.

El valor de la muestra 2 es el valor medio que se obtuvo en el ejercicio interlaboratorio de marzo de 2004.

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, 2 y 3 se muestran los datos enviados por los participantes, los valores medios interlaboratorio y la desviación estándar interlaboratorio obtenidos con el procedimiento descrito en el ítem 4.

4. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

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

En la etapa siguiente se procedió al análisis estadístico. Para ello se tuvieron en cuenta los laboratorios que enviaron un número de replicados igual a tres.

Se sometió a los resultados a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 3, para descartar datos estadísticamente anómalos.

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 para cada uno de los parámetros.

El resumen de estos resultados se encuentra en la siguiente tabla:

	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 relativa %)
Muestra 1	46	47,8	5,2	10,9
Muestra 2	83	84,3	8,3	9,8
Muestra 3	2,0	2,5	0,7	28

Los resultados del análisis estadístico pueden observarse en la Tabla 4.

En la Tabla 5 se resumen los valores numéricos correspondientes a las desviaciones de los promedio de los resultados de cada laboratorio respecto del valor medio interlaboratorio y del valor nominal.

5. 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 los parámetro de la muestra enviada.

En este caso se utilizó el valor medio interlaboratorio obtenido con el procedimiento descrito en el ítem 4.

r = número de replicados informados

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 4 al 6.

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

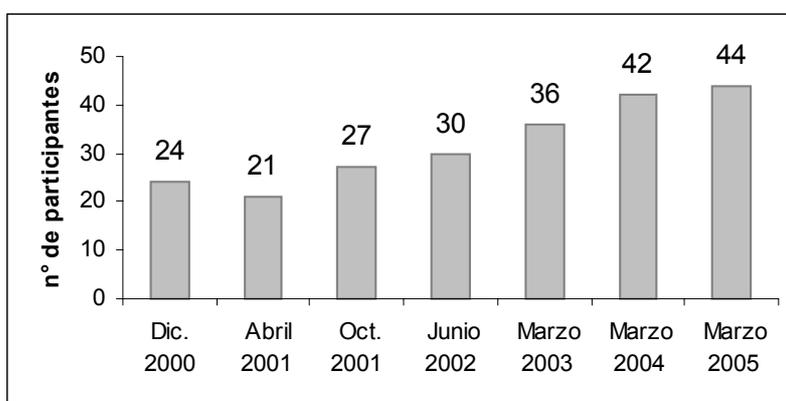
$|z| \leq 2$ satisfactorio, $2 < |z| < 3$ cuestionable, $|z| \geq 3$ no satisfactorio

6. COMENTARIOS

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 1	40	3	1
Muestra 2	39	2	3
Muestra 3	30	3	4

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



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
Marzo 2005	90

Estos resultados son satisfactorios teniendo en cuenta el continuo aumento en la complejidad de la muestra en cada uno de los ensayos.

A continuación se informan una serie de datos complementarios obtenidos del análisis de los resultados del interlaboratorio.

Los promedios se calcularon excluyendo los datos considerados como inconsistentes para el análisis estadístico.

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 1	Promedio MUESTRA 2	Promedio MUESTRA 3
AccuStandar	24	47,7	83,8	2,7
Supelco	7	45,9	83,3	2,6
ChemService	3	48,3	84,2	3,3
NIST	4	48,7	85,7	2,7

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.

No se observan diferencias significativas en los resultados obtenidos.

6.2. Método de cuantificación

Método de cuantificación utilizado	Cantidad de laboratorios	Promedio MUESTRA 1	Promedio MUESTRA 2	Promedio MUESTRA 3
Área de picos seleccionados	18	47,7	83,7	2,6
Área total (envolvente)	9	51,8	90,1	2,6

Las diferencias obtenidas están dentro de los valores esperados 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	Promedio MUESTRA 3
Acido sulfúrico	20	47,3	84,8	2,7
Florisil	8	47,9	83,1	2,8
Acido sulfúrico + Florisil	6	48,0	81,1	2,4
Otros	4	46,5	87,8	2,7

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	Marzo 2005
Muestra A	Valor medio ($\mu\text{g/g}$)	346	192	496	29	22	83	48
	Desv. estándar ($\mu\text{g/g}$)	54	34	62	7	4	11	5
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	16	18	12,5	23	20	13	11
Muestra B	Valor medio ($\mu\text{g/g}$)	---	50	50	45	220	48	84
	Desv. estándar ($\mu\text{g/g}$)	---	8	16	7	30	7	8
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	---	16	32	16	14	15	10
Muestra C	Valor medio ($\mu\text{g/g}$)	---	---	---	216	9,1	---	2,5
	Desv. estándar ($\mu\text{g/g}$)	---	---	---	23	2	---	0,7
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	---	---	---	11	22	---	28

ANEXO 1
Tablas y gráficos

TABLA 1
Condiciones cromatográficas

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
Shimadzu GC 9A	Manual 260°C	ECM 5	210°C hasta 310°C	1.7 kg/m ³	ECD 300°C
Hewlett Packard 5890 Serie II	HP 7673 225°C	HP 5 30 m x 0.25 mm x 0.25µm	100°C (2 min.) 15°C/min hasta 160°C 6°C/min hasta 270°C (11 min)	60 cm/seg	ECD 300°C
GC System 6890 Series Agilent	Automática Inyector de empaçadas 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	CP Sil 8 CB 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	190°C (1 min.) 15°C/min hasta 300°C	2.0 ml/min	ECD 300°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 Modod splitless 275°C	HP 1 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	180°C (1 min.) 10°C/min hasta 230°C (1 min.) 10°C/min hasta 300°C (1 min.)	1.2 ml/min	Micro ECD 320°C
CG Hewlett Packard 6890	240 °C	HP 5 30 m x 0.53 mm x 1,5µm	215 °C	9 ml/min	ECD 300 °C
CG Hewlett Packard 5890 Serie II	210°C	PAS 25 m x 0.32 mm x 0,52µm	200 °C	4 ml/min	ECD 305°C
Hewlett Packard 6890	Split/Splitless 250 °C	HP 5 30 m x 0.32 mm x 0.25µm	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 a 290°C 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
Hewlett Packard 5890 Serie II	Automatica Splitless 260°C	CP-SIL 8CB	175°C 3°C/min hasta 280°C (34 min)	15 psi	ECD 280°C
CG Hewlett Packard 6890 plus	Manual 300°C	HP 5 (5% Me Siloxane)	165°C hasta 280°C	5,2 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 300°C
Perkin Elmer Auto System	Split 250°C	PONA 50 m x 0.2 mm	180°C (2 min.) 5°C/min hasta 260°C (30 min.)	50 psi	ECD 380°C
Hewlett Packard 5890	Manual 230°C	RTX 1701	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)	70°C (1 min.) 20°C/min hasta 210°C 2,8°C/min hasta 280°C (3 min)	1,5 ml/min	ECD 330°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	Split/splitless 250°C	HP 5 30m x 0.25 mm x 0.25 µm	160°C hasta 280°C	1 ml/min	ECD 300°C
Shimadzu GC 14B	Automática modo Split 240°C	Chrompack CPSil – 8CB 30m x 0.25 mm x 0.25 µm	200°C (20 min) 20°C/min hasta 270°C (10 min)	1 ml/min	ECD 300°C
CG Agilent 6890 Plus	Split Automática 270°C	HP 5 MS 30 m x 0.32 mm x 0.25µm	130°C (1 min) 5°C/min hasta 280°C (8 min)	1,5 ml/min	ECD 300°C
CG Hewlett Packard 6890	Split/splitless 250°C	Capilar HP608 30 m x 0.53 mm x 0.50 µm	80°C 40°C/min hasta 200°C 10°C/min hasta 300°C (5 min.)	2.4 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 265°C	Chrompack CPSil – 8CB 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	100°C (3 min) 20°C/min hasta 300°C (5 min)	1 ml/min	ECD 325°C
Varian CP 3800	Automática Varian CP8400 250°C	Zebron ZB- 1701	90°C a 260°C	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
Hewlett Packard 5890 Serie II	Split 270°C	Megabore SE 30 20 m x 0.53 mm x 1.2µm	180°C (1 min.) 11°C/min hasta 2250°C (1 min) 17°C/min hasta 280°C (3 min)	20 ml/min	ECD 310°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 30 m x 0.23 mm x 0.25µm	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 (2 min.)	53,2 cm/seg	ECD 320°C
Hewlett Packard 5892 – Serie II	Split 260°C	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
Hewlett Packard 5890 Serie II	Automática Splitless 220°C	HP 5 15 m x 0.53 mm x 0.15µm	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-1 130 m x 0.25 mm x 0.25 µm	150°C 10°C/min hasta 280°C	8 ml/min	ECD 375°C
CG Hewlett Packard 5890	Automático 240°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	Split 280°C	HP 5 30m x 0.25 mm x 1 µ	150°C (2 min.) 15°C/min hasta 280°C (20 min)	85 Kpa	ECD 310°C
HP 6890 Plus	Split/Splitles s 300°C	HP 5 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	80°C 30°C/min hasta 180°C 6°C/min hasta 300°C (5 min)	2.3 ml/min	Micro ECD 350°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 15°C/min hasta 160°C 5°C/min hasta 295°C (5 min)	1 ml/min	Micro ECD 300°C

TABLA 2
Datos complementarios

n° lab	PCBs Totales (µg/g)			Cuantificación	Pretratamiento	Patrones
	V. medio M1	V. medio M2	V. medio M3			
1	44,0	82,1	1,9	Área	Ác. sulfúrico	Supelco
2	50,4	92,2	2,4	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
3	40,7	69,7	<3	Área	Florisil - Ác. sulfúrico	Supelco
4	48,7	78,0	2,7	Estándar Externo.	Florisil	Accustandad
5	41,5	68,1	3,0	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
6	48,2	81,7	2,7	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Chem Service
7	41,3	81,7	4,0	ASTM 4059-00	Ác. sulfúrico	Supelco
8	51,3	88,7	3,0	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
9	35,0	56,3	4,3	Sumatoria de alturas	Ác. sulfúrico	Accustandad
10	43,3	51,7	<3	Área de picos característicos	Método de Mills	No informa
11	45,3	81,0	2,6	Área de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
12	50,0	89,1	2,1	Área de picos característicos	Florisil	Supelco
13	58,0	103,6	7,9	Estándar Externo. Envolvente	Ác. sulfúrico	Accustandad
14	56,6	90,1	2,1	No informa	No informa	No informa
15	50,2	95,2	1,6	No informa	No informa	No informa
16	56,5	91,1	2,2	No informa	No informa	No informa
17	49,4	84,9	3,9	ASTM 4059-00	ASTM 4059-00	Chem Service
18	43,5	77,2	3,2	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
19	45,7	72,0	4,0	Picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
20	54,5	71,1	29,1	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
21	44,3	76,7	3,0	Área total	Florisil	NIST
22	47,3	77,0	2,9	Área total	Florisil	Accustandad
23	48,8	86,6	2,5	Área total	Ác. sulfúrico	NIST
24	43,7	82,4	1,8	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Supelco
25	47,7	92,0	<3	Área de picos característicos	Alúmina - Ác. sulfúrico	Supelco
26	46,4	69,4	1,9	Área de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
27	49,8	89,8	2,6	Área total	Ác. sulfúrico	NIST
28	43,3	82,8	<2	Área de picos característicos	Columna Strata SPA C18	Accustandad
29	39,3	78,7	2,0	Relación Área/Altura de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
30	67,3	110,0	<2	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
31	46,5	82,5	ND	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
32	52,3	97,0	1,7	Área total	Ác. sulfúrico	Accustandad
34	50,3	100,3	2,3	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
35	50,5	91,2	3,2	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
36	51,9	89,6	2,7	Área total	Ác. sulfúrico	NIST
37	41,3	78,3	1,8	Picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
38	47,4	86,0	<2	Picos característicos	Ác. sulfúrico	Chem Service
39	47,7	83,9	2,0	No informa	Ác. sulfúrico	No informa
40	61,7	102,0	9,3	Área total	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
41	51,7	88,7	2,7	Área total	Columna Bond Elut	Accustandad
43	63,2	87,2	37,2	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
44	52,6	92,4	1,9	No informa	No informa	No informa
45	45,0	77,6	3,1	Picos característicos	No realiza	Accustandad
46	54,3	85,9	3,2	Área de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	Supelco

TABLA 3
Datos enviados por los participantes

n° lab.	Muestra 1 - PCBs Totales (µg/g)				Muestra 2 - PCBs Totales (µg/g)				Muestra 3 - 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	25	42,3	45,4	44,3	03	80,4	82,2	83,6	12	2,0	1,9	1,7
2	32	50,1	50,5	50,5	18	90,9	92,1	93,5	19	2,4	2,4	2,3
3	NI	41	40	41	NI	69	70	70	NI	<3	<3	<3
4	37	48	49	49	01	77	78	79	06	2,7	2,6	2,7
5	40	42,0	42,2	40,4	10	69,1	69,1	66,0	04	2,7	3,1	3,1
6	06	48,5	49,0	47,0	13	80	83	82	15	2,4	2,7	2,9
7	49	42	41	41	20	83	81	81	50	4	4	4
8	38	52	52	50	47	88	89	89	41	3	NI	NI
9	19	36	35	34	26	59	56	54	20	4	3	6
10	50	41	46	43	46	52	50	53	03	<3	<3	<3
11	47	45	46	45	41	82	80	81	32	2,7	2,6	2,5
12	NI	49,8	50,9	49,2	NI	88,6	89,1	89,6	NI	2,1	2,0	2,2
13	09	57,1	53,2	63,8	07	107,9	97,1	105,7	13	8	8,25	7,46
14	18	56,3	56,8	56,7	36	90,6	92,3	87,3	01	2,12	2,20	2,08
15	20	49,87	50,51	50,18	44	97,90	93,16	94,66	49	1,668	1,563	1,488
16	NI	57,0	55,9	56,6	NI	88,9	93,0	91,5	NI	2,5	1,9	2,2
17	12	49,44	52,87	46,01	06	82,47	87,34	84,90	24	3,87	4,54	3,22
18	NI	44,1	43,7	42,7	NI	76,4	78,5	76,8	NI	3,2	3,1	3,4
19	24	46	44	47	12	71	73	72	21	4	4	4
20	NI	56,1	52,8	54,6	NI	70,8	70,1	72,5	NI	30,1	29,1	28,2
21	44	44	44	45	50	76	77	77	51	3,0	3,1	3,0
22	NI	46	48	48	NI	76	78	77	NI	3,2	2,8	2,8
23	17	47,7	48,9	49,8	45	85,6	89,2	84,9	45	2,6	2,5	2,3
24	29	43,7	45,1	42,3	14	82,6	80,9	83,6	26	1,7	1,8	2,0
25	46	48	48	47	16	93	90	93	42	<3	<3	<3
26	27	47,8	46,2	45,3	19	70,0	69,2	69,0	33	2,0	1,8	1,9
27	15	49,4	50,8	49,1	27	87,7	92,6	89,0	29	2,6	2,6	2,5
28	41	43,5	45,3	41,2	04	82,8	85,2	80,3	18	<2	<2	<2

NI: No informa

TABLA 3
Datos enviados por los participantes (Continuación)

n° lab.	Muestra 1 - PCBs Totales (µg/g)				Muestra 2 - PCBs Totales (µg/g)				Muestra 3 - 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
29	NI	41	38	39	NI	78	77	81	NI	2	2	2
30	NI	65	68	69	NI	109	110	111	NI	<2	<2	<2
31	NI	49,5	45,1	45,0	NI	88,5	83,4	75,6	NI	ND	ND	ND
32	NI	52	54	51	NI	94	100	97	NI	1,9	1,6	1,6
34	14	48	51	52	32	98	101	102	02	2	3	2
35	39	50,8	51,0	49,6	42	90,9	91,7	91,1	07	2,8	3,1	3,6
36	16	51,0	53,5	51,3	48	88,5	93,1	87,3	09	2,8	2,9	2,3
37	23	41,0	43,0	40,0	38	79,4	79,0	76,4	11	1,80	1,80	1,70
38	NI	48,8	45,5	47,8	NI	86,8	83,7	87,4	NI	<2	<2	<2
39	NI	47,9	46,6	48,7	NI	85,0	84,8	81,8	NI	<2	2	<2
40	45	60	61	64	25	102	100	104	10	9	9	10
41	01	52	51	52	17	87	89	90	23	3	3	2
43	30	62,7	64,6	62,3	22	85,7	87,3	88,7	08	35,2	38,8	37,6
44	36	51,1	53,6	53,2	30	94,3	92,9	90,1	28	1,95	1,88	1,90
45	07	44,9	44,7	45,5	37	78,8	74,8	79,1	39	2,9	3,3	3,1
46	03	53,2	55,8	53,8	11	88,4	83,8	85,5	43	3,1	3,2	3,2

NI: No informa

ND: No detecta

TABLA 4
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° lab	PCBs Totales (µg/g) - M 1				PCBs Totales (µg/g) - M 2				PCBs Totales (µg/g) - M 3			
	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T
1	42,3	45,4	44,3		80,4	82,2	83,6		2,0	1,9	1,7	
2	50,1	50,5	50,5		90,9	92,1	93,5		2,4	2,4	2,3	
3	41	40	41		69	70	70		<3	<3	<3	
4	48	49	49		77	78	79		2,7	2,6	2,7	
5	42,0	42,2	40,4		69,1	69,1	66,0		2,7	3,1	3,1	
6	48,5	49,0	47,0		80	83	82		2,4	2,7	2,9	
7	42	41	41		83	81	81		4	4	4	
8	52	52	50		88	89	89		3	NI	NI	<3
9	36	35	34		59	56	54	I	4	3	6	C
10	41	46	43		52	50	53	I	<3	<3	<3	
11	45	46	45		82	80	81		2,7	2,6	2,5	
12	49,8	50,9	49,2		88,6	89,1	89,6		2,1	2,0	2,2	
13	57,1	53,2	63,8	C	107,9	97,1	105,7	C	8	8,25	7,46	I
14	56,3	56,8	56,7		90,6	92,3	87,3		2,12	2,20	2,08	
15	49,87	50,51	50,18		97,90	93,16	94,66		1,668	1,563	1,488	
16	57,0	55,9	56,6		88,9	93,0	91,5		2,5	1,9	2,2	
17	49,44	52,87	46,01		82,47	87,34	84,90		3,87	4,54	3,22	C
18	44,1	43,7	42,7		76,4	78,5	76,8		3,2	3,1	3,4	
19	46	44	47		71	73	72		4	4	4	
20	56,1	52,8	54,6		70,8	70,1	72,5		30,1	29,1	28,2	I
21	44	44	45		76	77	77		3,0	3,1	3,0	
22	46	48	48		76	78	77		3,2	2,8	2,8	
23	47,7	48,9	49,8		85,6	89,2	84,9		2,6	2,5	2,3	
24	43,7	45,1	42,3		82,6	80,9	83,6		1,7	1,8	2,0	
25	48	48	47		93	90	93		<3	<3	<3	
26	47,8	46,2	45,3		70,0	69,2	69,0		2,0	1,8	1,9	
27	49,4	50,8	49,1		87,7	92,6	89,0		2,6	2,6	2,5	
28	43,5	45,3	41,2		82,8	85,2	80,3		<2	<2	<2	
29	41	38	39		78	77	81		2	2	2	
30	65	68	69	I	109	110	111	I	<2	<2	<2	
31	49,5	45,1	45,0		88,5	83,4	75,6	C	ND	ND	ND	
32	52	54	51		94	100	97		1,9	1,6	1,6	
34	48	51	52		98	101	102		2	3	2	C
35	50,8	51,0	49,6		90,9	91,7	91,1		2,8	3,1	3,6	C
36	51,0	53,5	51,3		88,5	93,1	87,3		2,8	2,9	2,3	
37	41,0	43,0	40,0		79,4	79,0	76,4		1,80	1,80	1,70	
38	48,8	45,5	47,8		86,8	83,7	87,4		<2	<2	<2	
39	47,9	46,6	48,7		85,0	84,8	81,8		<2	2	<2	
40	60	61	64		102	100	104		9	9	10	I
41	52	51	52		87	89	90		3	3	2	
43	62,7	64,6	62,3	I	85,7	87,3	88,7		35,2	38,8	37,6	I
44	51,1	53,6	53,2		94,3	92,9	90,1		1,95	1,88	1,90	
45	44,9	44,7	45,5		78,8	74,8	79,1		2,9	3,3	3,1	
46	53,2	55,8	53,8		88,4	83,8	85,5		3,1	3,2	3,2	

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.

< 3: laboratorio que envió menos de 3 datos.

I: laboratorio eliminado en el examen preliminar.

ND: No detecta

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

n° lab	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3		
	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab	% desvío v.nominal	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab	% desvío v.nominal	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab	% desvío v.nominal
1	44,0	-7,9	-4,3	82,1	-2,6	-1,1	1,9	-25,3	-6,7
2	50,4	5,4	9,5	92,2	9,3	11,0	2,4	-5,3	18,3
3	40,7	-14,9	-11,6	69,7	-17,4	-16,1	---	---	---
4	48,7	1,8	5,8	78,0	-7,5	-6,0	2,7	6,7	33,3
5	41,5	-13,1	-9,7	68,1	-19,3	-18,0	3,0	18,7	48,3
6	48,2	0,8	4,7	81,7	-3,1	-1,6	2,7	6,7	33,3
7	41,3	-13,5	-10,1	81,7	-3,1	-1,6	4,0	60,0	100,0
8	51,3	7,4	11,6	88,7	5,2	6,8	3,0	20,0	50,0
9	35,0	-26,8	-23,9	56,3	-33,2	-32,1	4,3	73,3	116,7
10	43,3	-9,3	-5,8	51,7	-38,7	-37,8	---	---	---
11	45,3	-5,2	-1,4	81,0	-3,9	-2,4	2,6	4,0	30,0
12	50,0	4,5	8,6	89,1	5,7	7,3	2,1	-16,0	5,0
13	58,0	21,4	26,2	103,6	22,9	24,8	7,9	216	295
14	56,6	18,4	23,0	90,1	6,8	8,5	2,1	-14,7	6,7
15	50,2	5,0	9,1	95,2	13,0	14,7	1,6	-37,1	-21,4
16	56,5	18,2	22,8	91,1	8,1	9,8	2,2	-12,0	10,0
17	49,4	3,4	7,5	84,9	0,7	2,3	3,9	55,1	93,8
18	43,5	-9,0	-5,4	77,2	-8,4	-6,9	3,2	29,3	61,7
19	45,7	-4,5	-0,7	72,0	-14,6	-13,3	4,0	60,0	100,0
20	54,5	14,0	18,5	71,1	-15,6	-14,3	29,1	1065	1357
21	44,3	-7,3	-3,6	76,7	-9,1	-7,6	3,0	21,3	51,7
22	47,3	-1,0	2,9	77,0	-8,7	-7,2	2,9	17,3	46,7
23	48,8	2,1	6,1	86,6	2,7	4,3	2,5	-1,3	23,3
24	43,7	-8,6	-5,0	82,4	-2,3	-0,8	1,8	-26,7	-8,3
25	47,7	-0,3	3,6	92,0	9,1	10,8	---	---	---
26	46,4	-2,9	0,9	69,4	-17,7	-16,4	1,9	-24,0	-5,0
27	49,8	4,1	8,2	89,8	6,5	8,2	2,6	2,7	28,3
28	43,3	-9,3	-5,8	82,8	-1,8	-0,3	---	---	---
29	39,3	-17,7	-14,5	78,7	-6,7	-5,2	2,0	-20,0	0,0
30	67,3	40,9	46,4	110,0	30,5	32,5	---	---	---
31	46,5	-2,6	1,2	82,5	-2,1	-0,6	---	---	---
32	52,3	9,5	13,8	97,0	15,1	16,9	1,7	-32,0	-15,0
34	50,3	5,3	9,4	100,3	19,0	20,9	2,3	-6,7	16,7
35	50,5	5,6	9,7	91,2	8,2	9,9	3,2	26,7	58,3
36	51,9	8,6	12,9	89,6	6,3	8,0	2,7	6,7	33,3
37	41,3	-13,5	-10,1	78,3	-7,2	-5,7	1,8	-29,3	-11,7
38	47,4	-0,9	3,0	86,0	2,0	3,6	---	---	---
39	47,7	-0,1	3,8	83,9	-0,5	1,0	2,0	-20,0	0,0
40	61,7	29,0	34,1	102,0	21,0	22,9	9,3	273	367
41	51,7	8,1	12,3	88,7	5,2	6,8	2,7	6,7	33,3
43	63,2	32,2	37,4	87,2	3,5	5,1	37,2	1388	1760
44	52,6	10,1	14,4	92,4	9,6	11,4	1,9	-23,6	-4,5
45	45,0	-5,8	-2,1	77,6	-8,0	-6,5	3,1	24,0	55,0
46	54,3	13,5	18,0	85,9	1,9	3,5	3,2	26,7	58,3

Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - Muestra 1

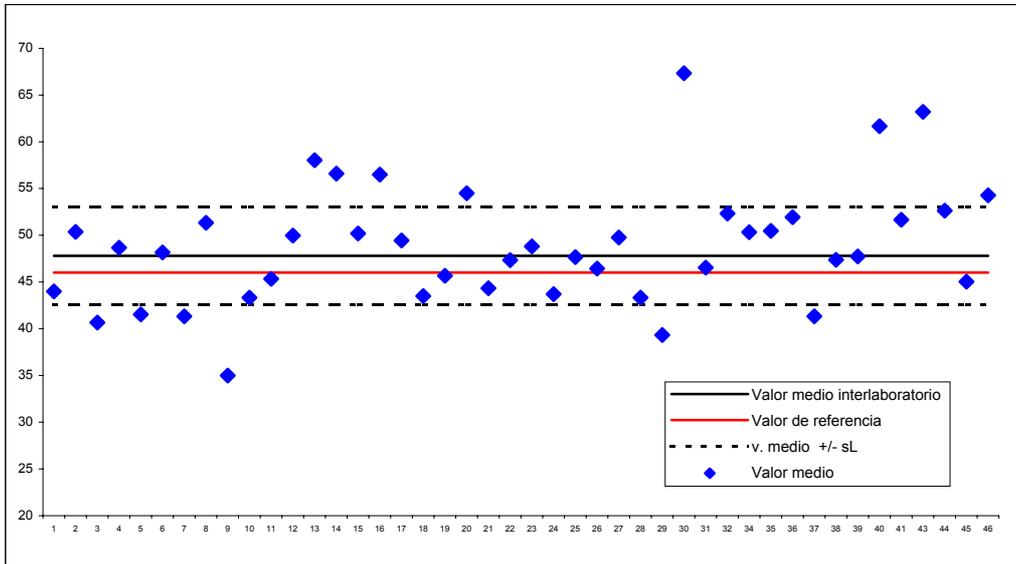


Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Muestra 2

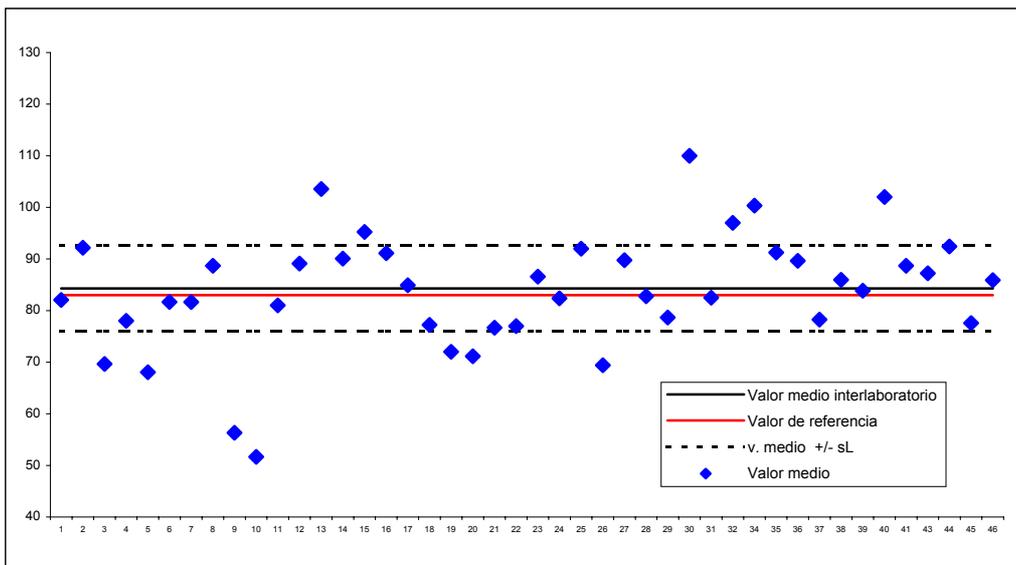
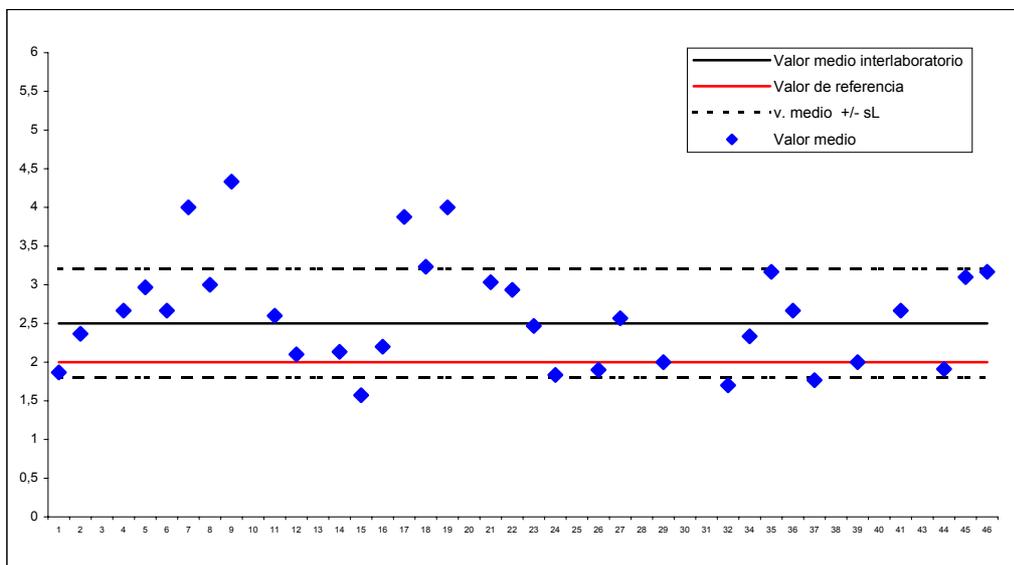


Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - Muestra 3



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Lab	V. Medio
13	7,9
40	9,3
20	29,1
43	37,2

Gráfico 4
Parámetro z - Muestra 1

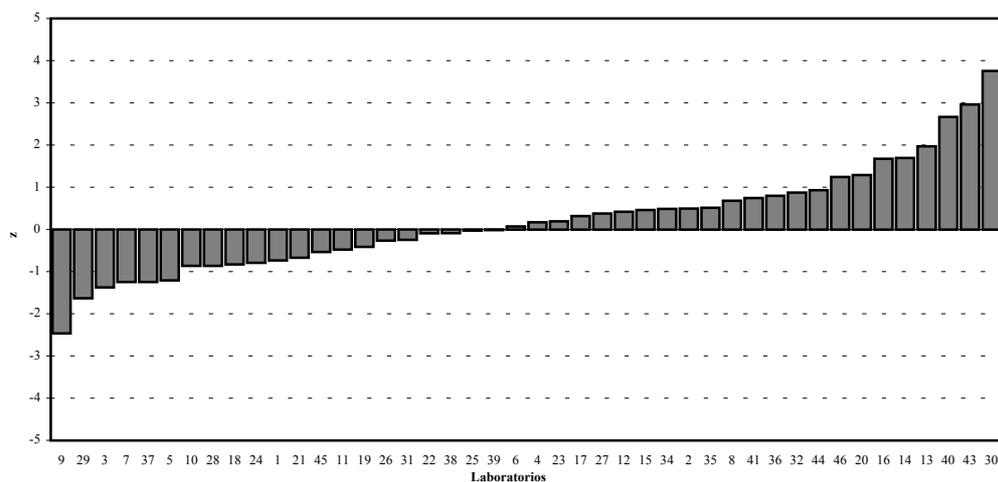


Gráfico 5
Parámetro z - Muestra 2

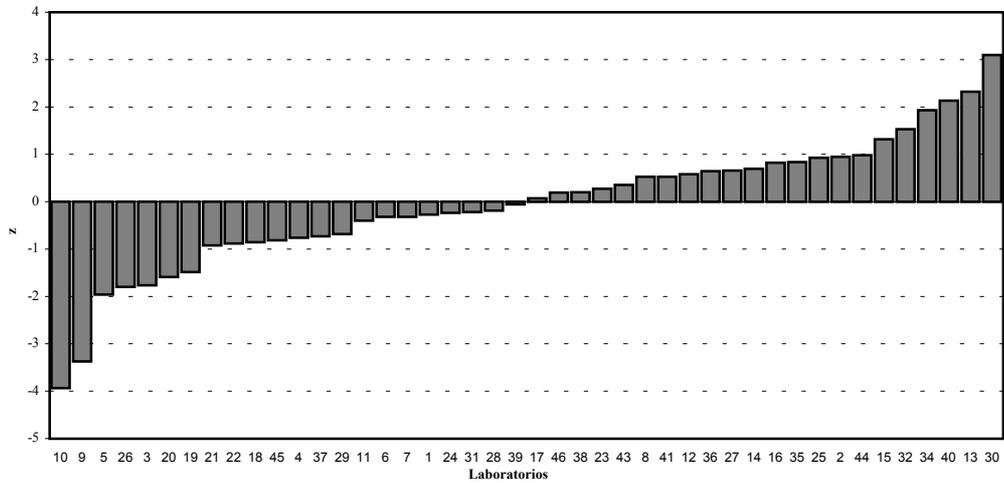
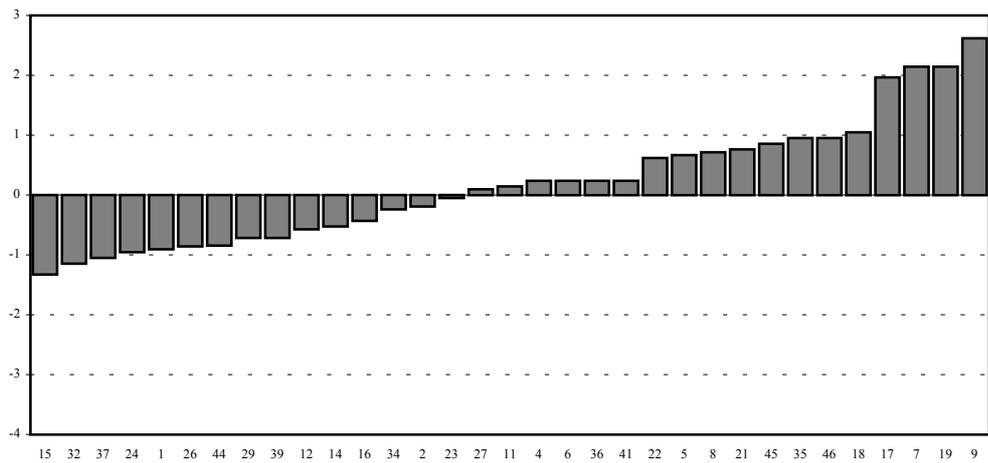


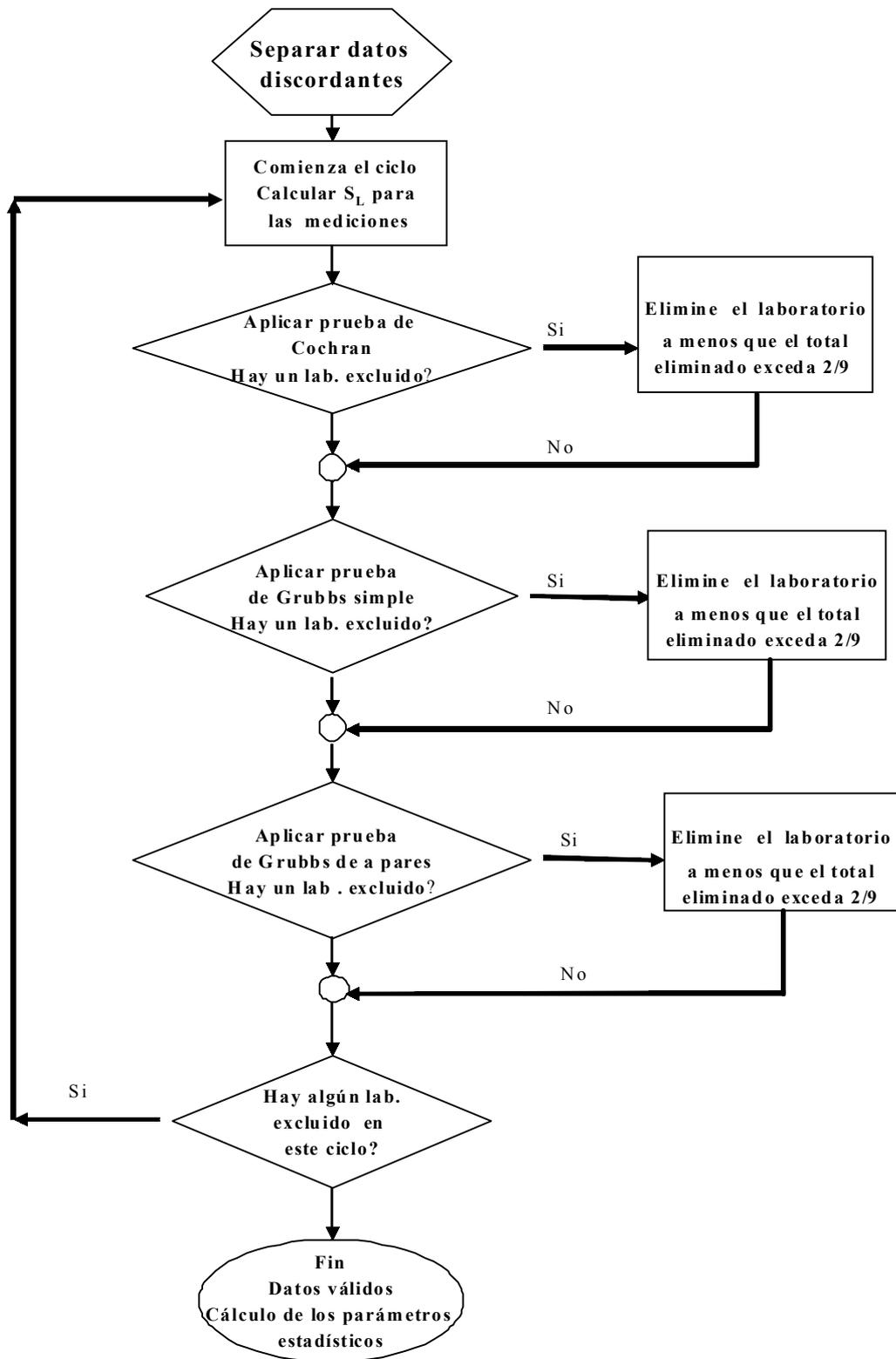
Gráfico 6
Parámetro z - Muestra 3



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Lab	z
13	7,7
40	9,8
20	38,0
43	49,6

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 = \bar{x} = media aritmética = $(\sum x_i) / n$

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

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

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

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:

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

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:

$$100 \times [1 - (s_b / s)] \quad \text{y} \quad 100 \times [1 - (s_a / s)]$$

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.