

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



INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL

**INFORME FINAL
ENSAYO INTERLABORATORIO**

**Residuos de Pesticidas
2005**



LISTA DE PARTICIPANTES

AGUA DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA – U.N.Ju
Laboratorio de Cromatografía y
Espectrometría de Masas
Alvear 941
San Salvador de Jujuy, Jujuy
Argentina

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

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

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

CORTHORN QUALITY S.A.
Palacio Riesco 4549
Huechubara, Santiago de Chile
Chile

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

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

GRUPO INDUSER S.R.L.
Caseros 1613
Lomas de Zamora, Buenos Aires
Argentina

INTI – FRUTAS Y HORTALIZAS
Aráoz 1511 y Acceso Sur
Mayor Drumond, Luján de Cuyo, Mendoza
Argentina

INTI – LÁCTEOS
Parque Tecnológico Miguelete – Edif. 5
Gral. San Martín, Buenos Aires
Argentina

JLA ARGENTINA S.A.
Av. Italia 1150
Gral. Cabrera, Córdoba
Argentina

LABORATORIO ANALAB CHILE S.A.
Exequiel Fernández N° 3592
Comuna Mancul, Santiago de Chile
Chile

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

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

SERVICIO FITOSANITARIO DEL
ESTADO
Laboratorio de Residuos de Plaguicidas
Barreal de Heredia
Costa Rica



interlaboratorios

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Farmacia y Bioquímica
Cátedra de Toxicología y Química Legal
Junín 956 Piso 7
Ciudad de Buenos Aires
Argentina

UNIVERSIDAD DE PLAYA ANCHA
Laboratorio de Toxicología Humana y
Ambiental
Gonzalez de Hontaneda N° 897
Playa Ancha, Valparaiso
Chile



INTRODUCCIÓN

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 de isooctano, cuyo 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.

La organización y evaluación de este estudio fue realizada por:

Dra. Celia Puglisi

Lic. Patricia Gatti

Lic. Liliana Castro

Lic. M. Alejandra Rodriguez

Tco. Qco. Marcos Paladino

1. MUESTRAS ENVIADAS

1.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se prepararon por disolución gravimétrica de los siguientes estándares cromatográficos en isooctano:

Pesticidas Organoclorados:

- (4,4')p,p'-DDE (CAS 72-55-9), marca Dr. Erhenstorfer GmbH, lote 30205, pureza 99,0%.
- Endrín (CAS 72-20-8), marca Dr. Erhenstorfer GmbH, lote 10920, pureza 99,0%.
- α Hexaclorociclohexano (CAS 319-84-6), marca Dr. Erhenstorfer GmbH, lote 11205, pureza 99,5%.

Pesticidas Organofosforados:

- Clorpirifós (CAS 2921-88-2), marca Dr. Erhenstorfer GmbH, lote 30226, pureza 98,4%.
- Metil Paratión (CAS 298-00-0), marca Dr. Erhenstorfer GmbH, lote 20920, pureza 98,5%.

El solvente utilizado fue 2,4,4 Trimetilpentano (isooctano), marca SINTORGAN, Lote: 23824, calidad para análisis de residuos de pesticidas.

Las muestras se envasaron en ampollas de color ámbar de dos mililitros de capacidad, conteniendo una cantidad de muestra de aproximadamente un mililitro. Posteriormente se etiquetaron con su respectiva identificación.

1.2 VALORES

Se consignan a continuación las concentraciones e incertidumbres calculadas a partir de los datos obtenidos de la preparación gravimétrica.

Compuesto	Concentración ($\mu\text{g/g}$)	Concentración ($\mu\text{g/ml}$)¹
p,p'-DDE	0,0751 \pm 0,0025	0,0518 \pm 0,0017
Endrín	0,1494 \pm 0,0050	0,1031 \pm 0,0035
α HCH	0,0167 \pm 0,0010	0,0115 \pm 0,0007
Clorpirifós	0,1520 \pm 0,0034	0,1048 \pm 0,0024
Metil Paratión	0,747 \pm 0,036	0,515 \pm 0,025

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.

La incertidumbre de medición expandida informada fue calculada multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor de cubrimiento $K=2$, lo que corresponde a un nivel aproximado de confianza del 95% para una distribución normal.

¹: Los valores de las concentraciones expresadas en $\mu\text{g/ml}$ se obtuvieron utilizando una densidad de la solución a 22,5°C igual a 0,6899 kg/l.



1.3 ANÁLISIS

1.3.1 Homogenidad

Previo al despacho de las muestras a los respectivos participantes se tomaron al azar diez muestras y se analizaron en condiciones de repetibilidad.

Para evaluar la homogenidad de las muestras enviadas se siguieron los criterios que se detallan a continuación, dándose por satisfactorio el test de homogenidad si se cumplen el primero, el segundo o el tercer criterio, analizados en ese orden.

- No existen diferencias significativas entre las muestras luego de aplicar el test de Fisher.
- El desvío estándar entre las muestras (Ss) es menor o igual al 30% del desvío target.
- El desvío estándar entre muestras (Ss) es menor al desvío estándar de repetibilidad propuesto por la norma sugerida para el ensayo.

1.3.2 Estabilidad

Luego de finalizada la recepción de resultados, se tomaron tres muestras al azar y se analizaron en condiciones de repetibilidad.

Para evaluar la estabilidad de las muestras se compara el promedio general obtenido en el ensayo de homogenidad (X_H) con el promedio general obtenido en el ensayo de estabilidad (X_E).

Las muestras se consideran estables si:

$$|X_H - X_E| \leq \sigma_R$$

σ_R : desvío estándar de reproducibilidad.

2. 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 las muestras enviadas.

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

En los gráficos 1 a 10 se muestran para cada analito presente, los datos enviados por los participantes, así como también el valor medio interlaboratorio, el valor gravimétrico y la desviación estándar interlaboratorio, seguido del gráfico correspondiente al parámetro Z.

En las Tablas 6 y 7 pueden verse las condiciones cromatográficas utilizadas por los participantes en las determinaciones realizadas.

3. 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.

Los laboratorios 15, 16 y 17 no enviaron las planillas de resultados antes de la fecha de cierre de recepción de resultados, por lo que no se los incluye en el tratamiento de resultados.

3.1. Análisis cualitativo

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

- Los participantes 3, 13 y 14 informan principios activos no presentes en la muestra.

- Los participantes 3, 5, 13 y 14 indican como no detectados principios activos presentes, cuando estos se encuentran en concentraciones superiores al límite de detección informado.

3.2. Análisis cuantitativo

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

Los datos que pasaron esta selección, fueron sometidos a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el Anexo 2.

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama de flujo que figura en el Anexo 1.

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

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. EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

4.1. 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:

$|z| \leq 2$ satisfactorio $2 < |z| < 3$ cuestionable $|z| \geq 3$ 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 para la Muestra I es el valor medio interlaboratorio y para la Muestra II es el valor gravimétrico.

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

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 para la muestra se resumen a continuación:

Analito	Valor Gravimétrico (µg/ml)	Valor Medio Interlaboratorio (µg/ml)	s_L (µg/ml)	s_L relativa porcentual %
p,p´-DDE	0,0518	0,0488	0,0057	11,7
Endrín	0,1031	0,0939	0,013	13,9
α HCH	0,0115	0,0111	0,0012	10,5
Clorpirifós	0,1048	0,0926	0,0088	9,5
Metil Paratión	0,515	0,556	0,071	12,8

Los valores del parámetro z pueden apreciarse en la Tabla 5.

5. COMENTARIOS

- De un total de 14 participantes que enviaron sus resultados, 4 tuvieron determinaciones cualitativas erróneas. 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
p,p´-DDE	8	2
Endrín	9	3
α HCH	11	1
Clorpirifós	7	0
Metil Paratión	7	1

- Se considera la transcripción de resultados como parte del control de calidad del ensayo (norma ISO 17025:2000, punto 5.10) por lo cual no se admiten modificaciones a los valores informados oportunamente.
- 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 ANÁLISIS DE PESTICIDAS
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES**

Laboratorio N°	1				2				3			
	RPS-056	RPS-023	RPS-033	Límite detec.	RPS-012	RPS-044	RPS-073	Límite detec.	RPS-006	RPS-094	RPS-097	Límite detec.
Ampolla n°	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Concentración	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Fecha análisis	05/08/2005	05/08/2005	05/08/2005	-----	09/08/2005	09/08/2005	09/08/2005	-----	11/08/2005	11/08/2005	11/08/2005	-----
Aldrin	ND	ND	ND	0.010	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.0315	0.0187	0.0324	<0.0050
α - Clordano	NA	NA	NA	-----	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
γ - Clordano	ND	ND	ND	0.010	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
oxi - Clordano	NA	NA	NA	-----	N.A.	N.A.	N.A.	-----	NA	NA	NA	<0.0050
opDDE	ND	ND	ND	0.020	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
ppDDE	0.043	0.045	0.045	0.020	0.051	0.053	0.050	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
opDDD	ND	ND	ND	0.020	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	NA	NA	NA	<0.0050
ppDDD	ND	ND	ND	0.020	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	NA	NA	NA	<0.0050
opDDT	ND	ND	ND	0.020	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
ppDDT	ND	ND	ND	0.020	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
Dieldrin	ND	ND	ND	0.008	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
Endrin	0.070	0.078	0.077	0.010	0.083	0.086	0.083	0.01	0.0611	0.0465	0.0619	<0.0050
Endosulfán I (α)	ND	ND	ND	0.008	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.0369	0.0250	0.0388	<0.0050
Endosulfán II (β)	ND	ND	ND	0.008	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	ND	ND	ND	<0.0050
Endosulfán Sulfato	ND	ND	ND	0.008	N.A.	N.A.	N.A.	-----	0.0113	0.0081	0.0108	<0.0050
HCB	NA	NA	NA	-----	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	NA	NA	NA	<0.0050
α - HCH	0.009	0.010	0.010	0.004	0.012	0.013	0.011	0.004	0.0120	0.0100	0.0118	<0.0050
β - HCH	ND	ND	ND	0.008	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
γ - HCH	ND	ND	ND	0.004	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
δ - HCH	ND	ND	ND	0.008	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
Heptacloro	ND	ND	ND	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
HPT-endo-Epoxido(trans)	ND	ND	ND	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
HPT-exo-Epoxido(cis)	ND	ND	ND	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
Metoxicloro	NA	NA	NA	-----	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	ND	ND	ND	<0.0050
Mirex	NA	NA	NA	-----	N.A.	N.A.	N.A.	-----	NA	NA	NA	<0.0050
Bromofos etilo	NA	NA	NA	-----	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	NA	NA	NA	<0.0050
Bromofos metilo	NA	NA	NA	-----	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	NA	NA	NA	<0.0050
Clorfenvinfos	ND	ND	ND	0.20	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	NA	NA	NA	<0.0050
Clorpirifós	0.091	0.092	0.096	0.080	0.096	0.096	0.091	0.01	<1.0000	<1.0000	<1.0000	<0.0050
Diazinon	ND	ND	ND	0.040	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	ND	ND	ND	<0.0050
Etión	ND	ND	ND	0.080	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	ND	ND	ND	<0.0050
Fenclorfós	NA	NA	NA	-----	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	ND	ND	ND	<0.0050
Fenitrotión	ND	ND	ND	0.080	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	ND	ND	ND	<0.0050
Fention	ND	ND	ND	0.080	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	NA	NA	NA	<0.0050
Malatión	ND	ND	ND	0.080	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	ND	ND	ND	<0.0050
Etil Paratión	ND	ND	ND	0.040	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	NA	NA	NA	<0.0050
Metil Paratión	0.53	0.54	0.53	0.080	0.703	0.705	0.622	0.02	<1.0000	<1.0000	<1.0000	<0.0050
Pirimifós metilo	ND	ND	ND	0.050	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	ND	ND	ND	<0.0050
Sulfotep	NA	NA	NA	-----	N.A.	N.A.	N.A.	-----	NA	NA	NA	<0.0050

NA: No Analizado

ND: No Detectado

**TABLA 1 ANÁLISIS DE PESTICIDAS (CONTINUACIÓN)
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES**

Laboratorio N°	4				5				6			
	RPS-008	RPS-043	RPS-064	Límite detec.	RPS-002	RPS-026	RPS-035	Límite detec.	RPS-004	RPS-021	RPS-045	Límite detec.
Ampolla N°	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Concentración	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Fecha análisis	09/08/2005	10/08/2005	11/08/2005	-----	10/08/2005	10/08/2005	09/08/2005	-----	10/08/2005	10/08/2005	10/08/2005	-----
Aldrin	ND	ND	ND	0,004	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	5 5 10 ⁻⁵
α - Clordano	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,1	ND	ND	ND	3 0 10 ⁻⁴
γ - Clordano	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA		ND	ND	ND	2 0 10 ⁻⁴
oxi - Clordano	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA		NA	NA	NA	-----
opDDE	ND	ND	ND	0,007	NA	NA	NA		ND	ND	ND	7 0 10 ⁻⁵
ppDDE	0,0525	0,0543	0,0494	0,003	ND	ND	ND	0,01	0,05	0,05	0,05	4 6 10 ⁻⁵
opDDD	ND	ND	ND	0,003	NA	NA	NA		ND	ND	ND	6 5 10 ⁻⁵
ppDDD	ND	ND	ND	0,008	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	8 6 10 ⁻⁵
opDDT	ND	ND	ND	0,01	NA	NA	NA		ND	ND	ND	1 1 10 ⁻⁴
ppDDT	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	9 1 10 ⁻⁵
Dieldrin	ND	ND	ND	0,003	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	7 3 10 ⁻⁵
Endrin	0,1079	0,0947	0,1079	0,006	NA	NA	NA		0,09	0,1	0,09	3 7 10 ⁻⁴
Endosulfán I (α)	ND	ND	ND	0,004	NA	NA	NA		ND	ND	ND	1 3 10 ⁻⁴
Endosulfán II (β)	ND	ND	ND	0,004	NA	NA	NA		ND	ND	ND	2 5 10 ⁻⁴
Endosulfán Sulfato	ND	ND	ND	0,008	NA	NA	NA		ND	ND	ND	4 7 10 ⁻⁴
HCB	ND	ND	ND	0,003	NA	NA	NA		ND	ND	ND	7 0 10 ⁻⁵
α - HCH	0,0123	0,0109	0,0117	0,003	NA	NA	NA		0,01	0,01	0,01	3 4 10 ⁻⁵
β - HCH	ND	ND	ND	0,007	NA	NA	NA		ND	ND	ND	7 2 10 ⁻⁵
γ - HCH	ND	ND	ND	0,003	NA	NA	NA		ND	ND	ND	4 7 10 ⁻⁵
δ - HCH	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA		ND	ND	ND	5 3 10 ⁻⁵
Heptacloro	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	1 3 10 ⁻⁴
HPT-endo-Epoxido(trans)	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,025	ND	ND	ND	5 0 10 ⁻⁶
HPT-exo-Epoxido(cis)	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA		ND	ND	ND	4 4 10 ⁻⁵
Metoxicloro	ND	ND	ND	0,04	NA	NA	NA		ND	ND	ND	3 7 10 ⁻⁴
Mirex	ND	ND	ND	0,014	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	1 7 10 ⁻⁴
Bromofos etilo	ND	ND	ND	0,08	NA	NA	NA		NA	NA	NA	-----
Bromofos metilo	ND	ND	ND	0,07	NA	NA	NA		NA	NA	NA	-----
Clorfeninfos	ND	ND	ND	0,08	NA	NA	NA		NA	NA	NA	-----
Clorpirifós	0,101	0,103	0,099	0,08	NA	NA	NA		0,12	0,11	0,09	3 3 10 ⁻³
Diazinon	ND	ND	ND	0,07	NA	NA	NA		ND	ND	ND	2 6 10 ⁻³
Etión	ND	ND	ND	0,11	NA	NA	NA		ND	ND	ND	3 3 10 ⁻³
Fenclorfós	ND	ND	ND	0,08	NA	NA	NA		ND	ND	ND	3 7 10 ⁻³
Fenitrotión	ND	ND	ND	0,06	NA	NA	NA		ND	ND	ND	3 0 10 ⁻³
Fention	ND	ND	ND	0,07	NA	NA	NA		NA	NA	NA	-----
Malatión	ND	ND	ND	0,13	NA	NA	NA		ND	ND	ND	7 5 10 ⁻³
Etil Paratión	ND	ND	ND	0,1	NA	NA	NA		ND	ND	ND	5 2 10 ⁻³
Metil Paratión	0,519	0,531	0,510	0,06	NA	NA	NA		0,64	0,65	0,56	4 6 10 ⁻³
Pirimifós metilo	ND	ND	ND	0,06	NA	NA	NA		ND	ND	ND	5 1 10 ⁻³
Sulfotep	ND	ND	ND	0,05	NA	NA	NA		NA	NA	NA	-----

NA: No Analizado

ND: No Detectado

**TABLA 1 ANÁLISIS DE PESTICIDAS (CONTINUACIÓN)
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES**

Laboratorio N°	7				8				9			
	RPS-016	RPS-051	RPS-083	Límite detec.	RPS-052	RPS-055	RPS-056	Límite detec.	RPS-004	RPS-021	RPS-045	Límite detec.
Ampolla N°	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Concentración	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Fecha análisis	11/08/2005	11/08/2005	11/08/2005	-----	27/07/2005	27/07/2005	27/07/2005	-----	19/08/2005	19/08/2005	19/08/2005	-----
Aldrin	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,002
α - Clordano	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,001
γ - Clordano	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,001
oxi - Clordano	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	NA
opDDE	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,004
ppDDE	0,039	0,039	0,039	0,001	NA	NA	NA	-----	0,030	0,032	0,033	0,001
opDDD	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,001
ppDDD	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,001
opDDT	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,006
ppDDT	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,006
Dieldrin	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,002
Endrin	0,094	0,090	0,094	0,001	NA	NA	NA	-----	0,100	0,107	0,107	0,001
Endosulfán I (α)	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,002
Endosulfán II (β)	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,006
Endosulfán Sulfato	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	NA
HCB	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,001
α - HCH	0,010	0,010	0,010	0,001	0,011	0,012	0,011	0,0006	0,009	0,011	0,010	0,001
β - HCH	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,004
γ - HCH	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,006
δ - HCH	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,004
Heptacloro	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,009
HPT-endo-Epoxido(trans)	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,001
HPT-exo-Epoxido(cis)	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	NA
Metoxicloro	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	NA
Mirex	ND	ND	ND	0,001	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,001
Bromofos etilo	NA	NA	NA	-----					NA	NA	NA	NA
Bromofos metilo	NA	NA	NA	-----					NA	NA	NA	NA
Clorfenvinfos	NA	NA	NA	-----					NA	NA	NA	NA
Clorpirifós	0,104	0,100	0,103	0,005					NA	NA	NA	NA
Diazinon	ND	ND	ND	0,005					NA	NA	NA	NA
Etión	ND	ND	ND	0,005					NA	NA	NA	NA
Fenclorfós	NA	NA	NA	-----					NA	NA	NA	NA
Fenitrotión	ND	ND	ND	0,005					NA	NA	NA	NA
Fention	ND	ND	ND	0,005					NA	NA	NA	NA
Malatión	ND	ND	ND	0,005					NA	NA	NA	NA
Etil Paratión	ND	ND	ND	0,005					NA	NA	NA	NA
Metil Paratión	0,447	0,446	0,449	0,005					NA	NA	NA	NA
Pirimifós metilo	ND	ND	ND	0,005					NA	NA	NA	NA
Sulfotep	NA	NA	NA	-----					NA	NA	NA	NA

NA: No Analizado

ND: No Detectado

**TABLA 1 ANÁLISIS DE PESTICIDAS (CONTINUACIÓN)
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES**

Laboratorio N°	10				11				12			
	RPS-036	RPS-067	RPS-005	Límite detec.	RPS-017	RPS-049	RPS-065	Límite detec.	RPS-018	RPS-039	RPS-058	Límite detec.
Ampolla N°	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Concentración												
Fecha análisis									19/07/2005	19/07/2005	19/07/2005	
Aldrin	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,001	ND	ND	ND	0,0010
α - Clordano	NA	NA	NA		ND	ND	ND	0,001	ND	ND	ND	0,0010
γ - Clordano	NA	NA	NA		ND	ND	ND	0,001	ND	ND	ND	0,0010
oxi - Clordano	NA	NA	NA		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
opDDE	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,002	NA	NA	NA	
ppDDE	0,048	0,039	0,04	0,005	0,055	0,056	0,060	0,002	0,0476	0,0492	0,0478	0,0010
opDDD	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,010	NA	NA	NA	
ppDDD	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,0010
opDDT	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
ppDDT	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,0010
Dieldrin	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,002	ND	ND	ND	0,0010
Endrin	0,108	0,087	0,088	0,005	0,114	0,116	0,124	0,001	0,0792	0,0804	0,0784	0,0010
Endosulfán I (α)	NA	NA	NA		ND	ND	ND	0,001	ND	ND	ND	0,0010
Endosulfán II (β)	NA	NA	NA		NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,0010
Endosulfán Sulfato	NA	NA	NA		NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,0010
HCB	NA	NA	NA		ND	ND	ND	0,002	NA	NA	NA	
α - HCH	NA	NA	NA		0,019	0,014	0,016	0,001	0,0115	0,0113	0,0114	0,0010
β - HCH	NA	NA	NA		ND	ND	ND	0,002	ND	ND	ND	0,0010
γ - HCH	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	0,002	ND	ND	ND	0,0010
δ - HCH	NA	NA	NA		ND	ND	ND	0,002	ND	ND	ND	0,0010
Heptacloro	ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,0010
HPT-endo-Epoxido(trans)	NA	NA	NA		NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,0010
HPT-exo-Epoxido(cis)	NA	NA	NA		ND	ND	ND	0,001	ND	ND	ND	0,0010
Metoxicloro	NA	NA	NA		NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,0010
Mirex	ND	ND	ND	0,008	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Bromofos etilo					ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	
Bromofos metilo					NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Clorfenvinfos					NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Clorpirifós	0,084	0,076	0,077	0,05	0,083	0,085	0,089	0,005	NA	NA	NA	
Diazinon					ND	ND	ND	0,003	ND	ND	ND	0,050
Etión					ND	ND	ND	0,005	NA	NA	NA	
Fenclorfós					NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Fenitrotión					ND	ND	ND	0,003	ND	ND	ND	0,050
Fention					NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Malatión					NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Etil Paratión					NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Metil Paratión					0,344	0,356	0,37	0,005	0,550	0,548	0,572	0,050
Pirimifós metilo					NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Sulfotep					NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	0,050

NA: No Analizado

ND: No Detectado

**TABLA 1 ANÁLISIS DE PESTICIDAS (CONTINUACIÓN)
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES**

Laboratorio N°	13				14			
	RPS-007	RPS-059	RPS-093	Límite detec.	RPS-001	RPS-040	RPS-041	Límite detec.
Concentración	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Fecha análisis	23-24/08/05	23-24/08/05	23-24/08/05	-----	06/09/2005	06/05/2005	06/05/2005	-----
Aldrin	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	-----
α - Clordano	ND	ND	ND	0,010	NA	NA	NA	NA
γ - Clordano	ND	ND	ND	0,010	NA	NA	NA	NA
oxi - Clordano	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	NA
opDDE	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	-----
ppDDE	0,073	0,071	0,073	0,010				
opDDD	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,005
ppDDD	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,005
opDDT	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,008
ppDDT	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,008
Dieldrin	ND	ND	ND	0,010	0,020	0,018	0,021	-----
Endrin	0,124	0,124	0,120	0,010	0,037	0,041	0,036	-----
Endosulfán I (α)	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,005
Endosulfán II (β)	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,005
Endosulfán Sulfato	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,01
HCB	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,001
α - HCH	0,014	0,013	0,014	0,010	ND	ND	ND	0,001
β - HCH	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,001
γ - HCH	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,001
δ - HCH	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,001
Heptacloro	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,005
HPT-endo-Epoxido(trans)	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,005
HPT-exo-Epoxido(cis)	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,005
Metoxicloro	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,008
Mirex	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND	0,008
Bromofos etilo	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	NA
Bromofos metilo	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	NA
Clorfenvinfos	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	NA
Clorpirifós	ND	ND	ND	0,050	ND	ND	ND	0,005
Diazinon	ND	ND	ND	0,050	ND	ND	ND	0,005
Etión	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,01
Fenclorfós	ND	ND	ND	0,050	NA	NA	NA	NA
Fenitrotión	ND	ND	ND	0,050	ND	ND	ND	0,005
Fention	NA	NA	NA	-----	ND	ND	ND	0,005
Malatión	ND	ND	ND	0,050	ND	ND	ND	0,005
Etil Paratión	0,231	0,236	0,23	0,050	ND	ND	ND	0,005
Metil Paratión	0,546	0,540	0,550	0,050	ND	ND	ND	0,005
Pirimifós metilo	ND	ND	ND	0,050	ND	ND	ND	0,005
Sulfotep	NA	NA	NA	-----	NA	NA	NA	NA

NA: No Analizado

ND: No Detectado

TABLA 2
DATOS ENVIADOS CORRESPONDIENTES A LOS PRINCIPIOS ACTIVOS PRESENTES EN LA MUESTRA

Código Lab.	p,p'-DDE (µg/ml)			Endrín (µg/ml)			α - HCH (µg/ml)			Clorpirifós (µg/ml)			Metil Paratión (µg/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	0,043	0,045	0,045	0,070	0,078	0,077	0,009	0,010	0,010	0,091	0,092	0,096	0,53	0,54	0,53
2	0,051	0,053	0,050	0,083	0,086	0,083	0,012	0,013	0,011	0,096	0,096	0,091	0,703	0,705	0,622
3	ND	ND	ND	0,0611	0,0465	0,0619	0,0120	0,0100	0,0118	<1,00*	<1,00*	<1,00*	<1,00*	<1,00*	<1,00*
4	0,0525	0,0543	0,0494	0,1079	0,0947	0,1079	0,0123	0,0109	0,0117	0,101	0,103	0,099	0,519	0,531	0,510
5	ND	ND	ND	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
6	0,05	0,05	0,05	0,09	0,1	0,09	0,01	0,01	0,01	0,12	0,11	0,09	0,64	0,65	0,56
7	0,039	0,039	0,039	0,094	0,090	0,094	0,010	0,010	0,010	0,104	0,100	0,103	0,447	0,446	0,449
8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,011	0,012	0,011						
9	0,030	0,032	0,033	0,100	0,107	0,107	0,009	0,011	0,01	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	0,048	0,039	0,040	0,108	0,087	0,088	NA	NA	NA	0,084	0,076	0,077	NA	NA	NA
11	0,055	0,056	0,060	0,114	0,116	0,124	0,019	0,014	0,016	0,083	0,085	0,089	0,344	0,356	0,37
12	0,0476	0,0492	0,0478	0,0792	0,0804	0,0784	0,0115	0,0113	0,0114	NA	NA	NA	0,550	0,548	0,572
13	0,073	0,071	0,073	0,124	0,124	0,120	0,014	0,013	0,014	ND	ND	ND	0,546	0,540	0,550
14				0,037	0,041	0,036	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

NA: No Analizado

ND: No Detectado

Los casilleros en blanco corresponden a datos no enviados por los participantes.

*: el participante no informa los resultados cuantificados.

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

Lab. N°	p,p'-DDE (µg/ml)			Endrín (µg/ml)			α - HCH (µg/ml)			Clorpirifós (µg/ml)			Metil Paratión (µg/ml)		
	v. medio	% desv.v.m. interlab.	% desv. v. grav.	v. medio	% desv.v.m. interlab.	% desv. v. grav.	v. medio	% desv.v.m. interlab.	% desv. v. grav.	v. medio	% desv.v.m. interlab.	% desv. v. grav.	v. medio	% desv.v.m. interlab.	% desv. v. grav.
1	0,0443	-9,24	-14,41	0,0750	-20,10	-27,26	0,0097	-12,89	-15,94	0,0930	0,48	-11,26	0,5333	-4,18	3,56
2	0,0513	5,09	-0,90	0,0840	-10,51	-18,53	0,0120	8,14	4,35	0,0943	1,92	-9,99	0,6767	21,58	31,39
3	ND	ND	ND	0,0565	-39,81	-45,20	0,0113	1,53	-2,03	*	*	*	*	*	*
4	0,0521	6,59	0,51	0,1035	10,26	0,39	0,0116	4,84	1,16	0,1010	9,12	-3,63	0,5200	-6,57	0,97
5	ND	ND	ND	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
6	0,0500	2,36	-3,47	0,0933	-0,57	-9,47	0,0100	-1,54	-13,04	0,1067	15,25	1,78	0,6167	10,80	19,74
7	0,0390	-20,16	-24,71	0,0927	-1,28	-10,12	0,0100	-9,88	-13,04	0,1023	10,56	-2,35	0,4473	-19,63	-13,14
8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,0113	2,13	-1,45						
9	0,0317	-35,17	-38,87	0,1047	11,50	1,52	0,0100	-9,88	-13,04	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10	0,0423	-13,34	-18,28	0,0943	0,49	-8,50	NA	NA	NA	0,0790	-14,65	-24,62	NA	NA	NA
11	0,0570	16,69	10,04	0,1180	25,71	14,45	0,0163	47,19	42,03	0,0857	-7,44	-18,26	0,3567	-35,92	-30,74
12	0,0482	-1,33	-6,95	0,0793	-15,49	-23,05	0,0114	2,73	-0,87	NA	NA	NA	0,5567	0,02	8,09
13	0,0723	48,08	39,64	0,1227	30,68	18,98	0,0137	23,16	18,84	ND	ND	ND	0,5453	-2,02	5,89
14				0,0380	-59,52	-63,14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

NA: No Analizado

ND: No Detectado

Los casilleros en blanco corresponden a datos no enviados por los participantes.

*: el participante no informa los resultados cuantificados.

TABLA 4
RESULTADOS LUEGO DEL TRATAMIENTO ESTADISTICO

Código Lab.	p,p'-DDE (µg/ml)				Endrín (µg/ml)				α - HCH (µg/ml)				Clorpirifós (µg/ml)				Metil Paration (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	0,043	0,045	0,045		0,070	0,078	0,077		0,009	0,010	0,010		0,091	0,092	0,096		0,53	0,54	0,53	
2	0,051	0,053	0,050		0,083	0,086	0,083		0,012	0,013	0,011		0,096	0,096	0,091		0,703	0,705	0,622	
3	ND	ND	ND		0,0611	0,0465	0,0619	I	0,0120	0,0100	0,0118		<1,00*	<1,00*	<1,00*		<1,00*	<1,00*	<1,00*	
4	0,0525	0,0543	0,0494		0,1079	0,0947	0,1079		0,0123	0,0109	0,0117		0,101	0,103	0,099		0,519	0,531	0,510	
5	ND	ND	ND		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
6	0,05	0,05	0,05		0,09	0,1	0,09		0,01	0,01	0,01		0,12	0,11	0,09	C	0,64	0,65	0,56	
7	0,039	0,039	0,039		0,094	0,090	0,094		0,010	0,010	0,010		0,104	0,100	0,103		0,447	0,446	0,449	
8	NA	NA	NA		NA	NA	NA		0,011	0,012	0,011									
9	0,030	0,032	0,033	I	0,100	0,107	0,107		0,009	0,011	0,01		NA	NA	NA		NA	NA	NA	
10	0,048	0,039	0,040	C	0,108	0,087	0,088		NA	NA	NA		0,084	0,076	0,077		NA	NA	NA	
11	0,055	0,056	0,060		0,114	0,116	0,124		0,019	0,014	0,016	I	0,083	0,085	0,089		0,344	0,356	0,37	I
12	0,0476	0,0492	0,0478		0,0792	0,0804	0,0784		0,0115	0,0113	0,0114		NA	NA	NA		0,550	0,548	0,572	
13	0,073	0,071	0,073	I	0,124	0,124	0,120	I	0,014	0,013	0,014		ND	ND	ND		0,546	0,540	0,550	
14					0,037	0,041	0,036	I	ND	ND	ND		ND	ND	ND		ND	ND	ND	

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

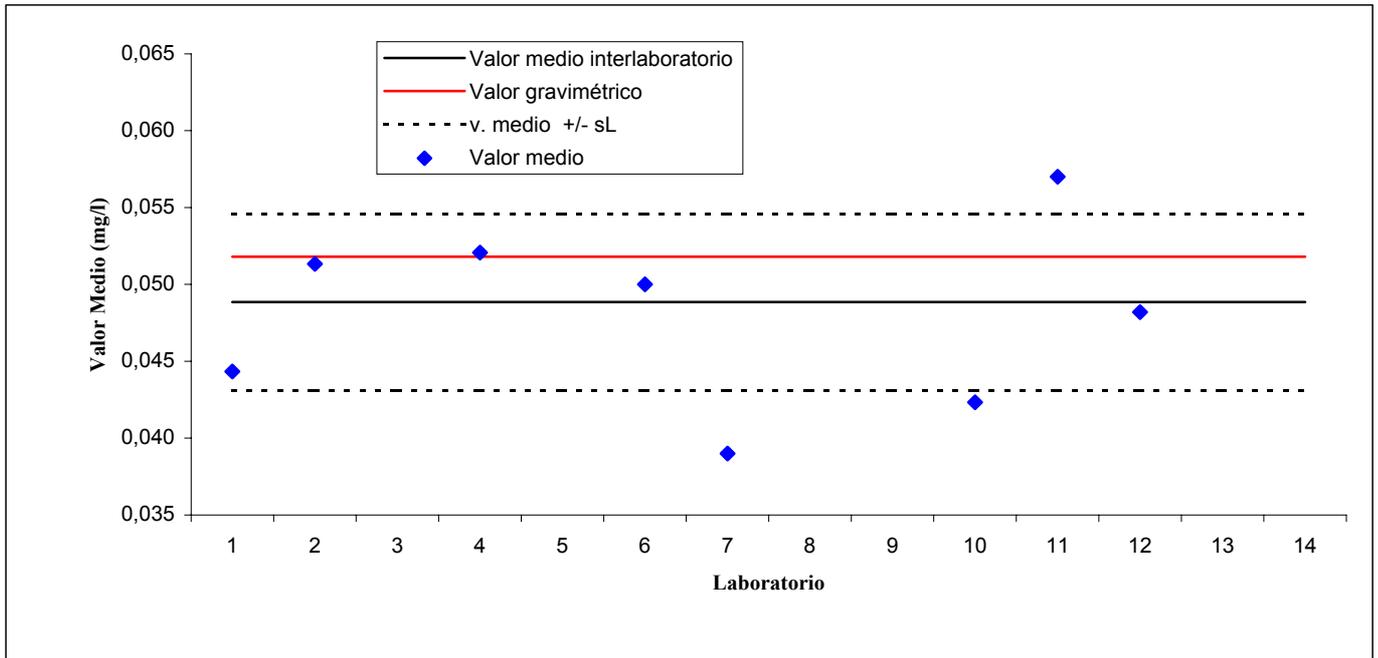
ND: No Detectado

*: el participante no informa los resultados cuantificados.

TABLA 5
Valores obtenidos para el parámetro z

Lab. Nº	Z p,p'-DDE	Z Endrín	Z α -HCH	Z Clorpirifós	Z Metil Paratión
1	-0,8	-1,4	-1,2	0,1	-0,3
2	0,4	-0,8	0,8	0,2	1,7
3	----	-2,9	0,1	----	----
4	0,6	0,7	0,5	1,0	-0,5
5	----	----	----	----	----
6	0,2	0,0	-0,9	1,6	0,8
7	-1,7	-0,1	-0,9	1,1	-1,5
8	----	----	0,2	----	----
9	-3,0	0,8	-0,9	----	----
10	-1,1	0,0	----	-1,5	----
11	1,4	1,8	4,5	-0,8	-2,8
12	-0,1	-1,1	0,3	----	0,0
13	4,1	2,2	2,2	----	-0,2
14	---	-4,3	---	---	---

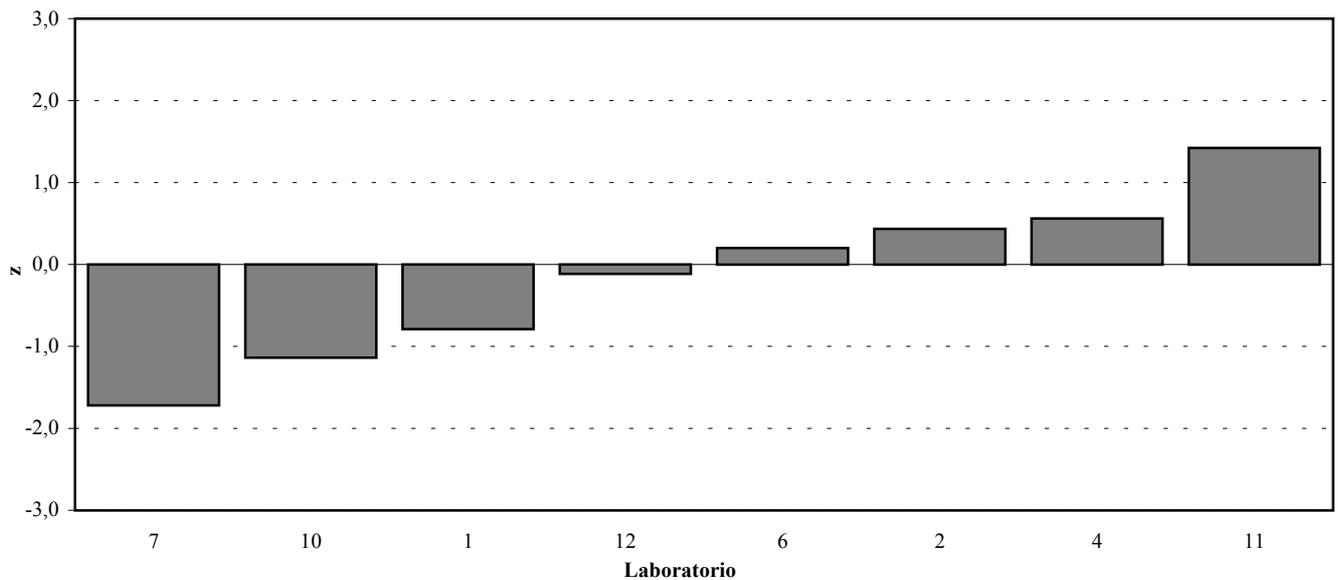
Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - p,p'-DDE



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	Valor Medio (mg/l)
9	0,0317
13	0,0723

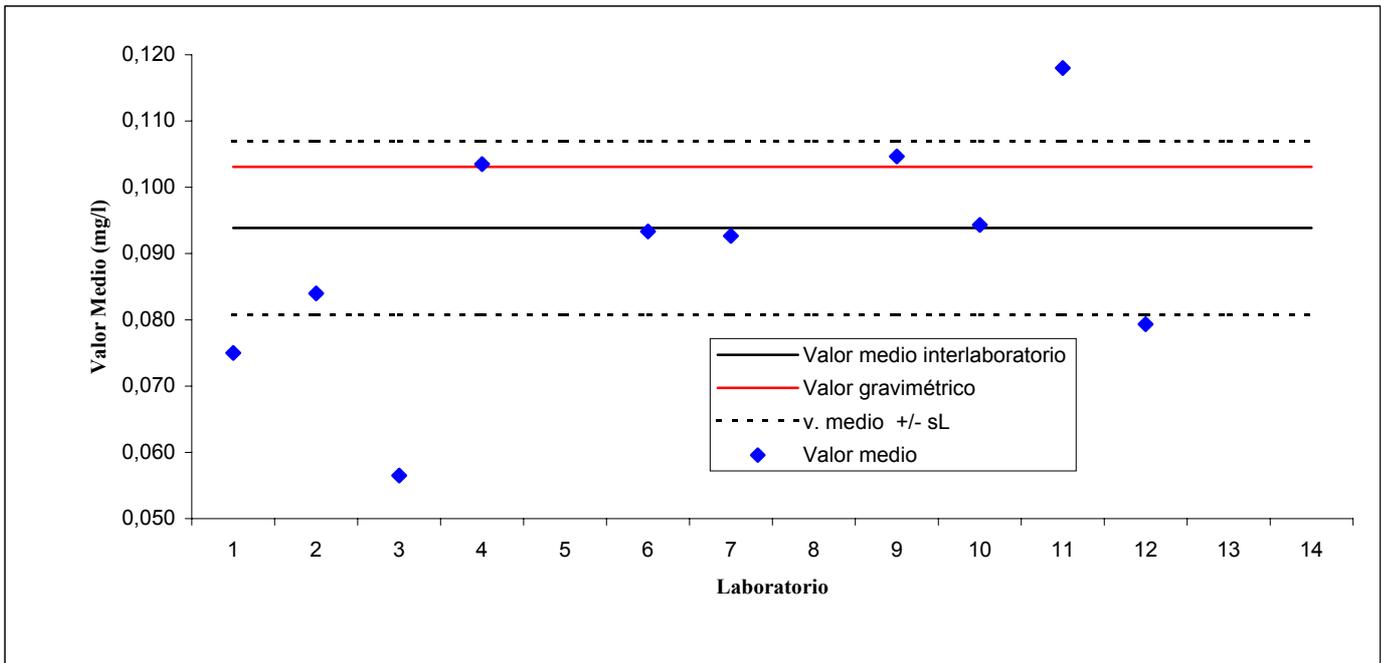
Gráfico 2
Parámetro z - p,p'-DDE



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	Z
9	-3,0
13	4,1

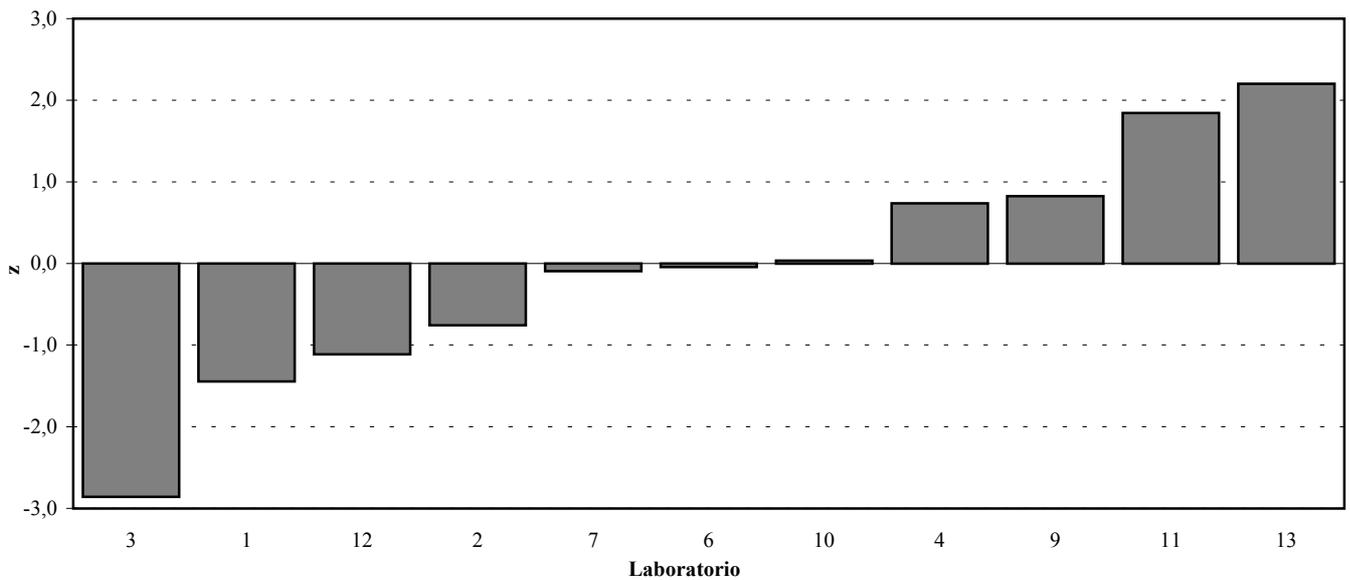
Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - Endrín



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	Valor Medio (mg/l)
14	0,0380

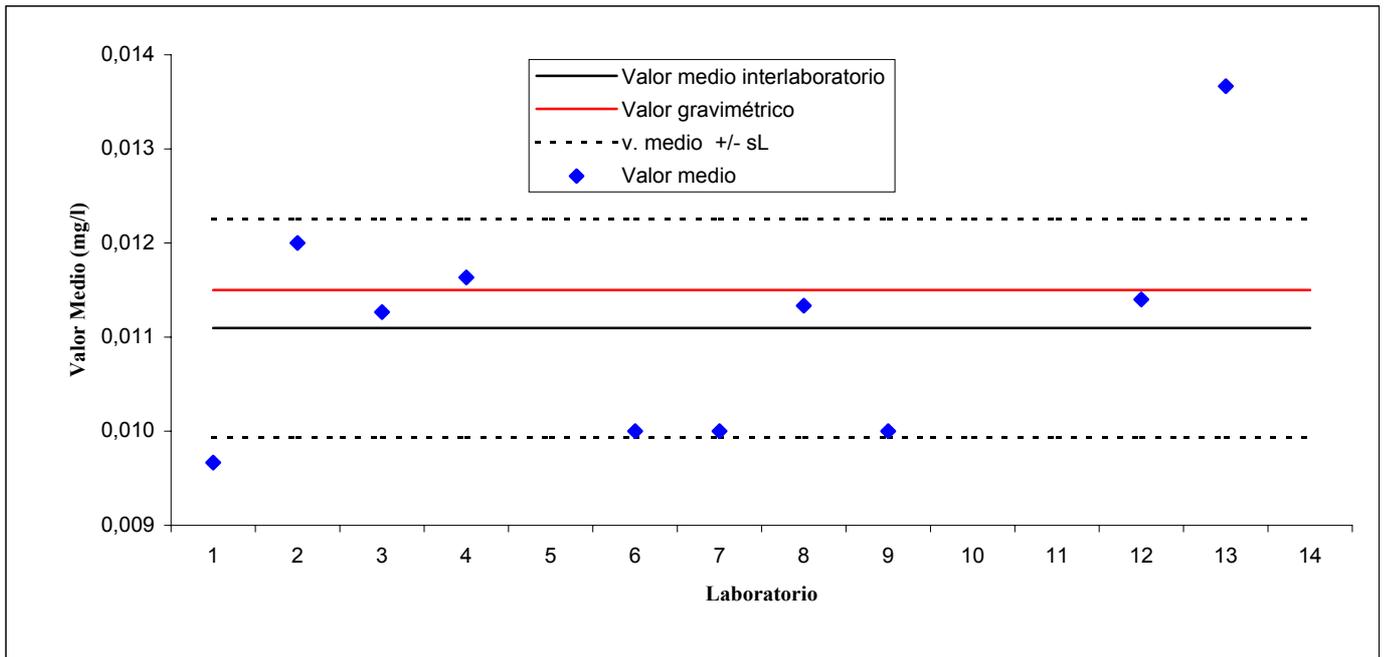
Gráfico 4
Parámetro z - Endrín



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	Z
14	-4,3

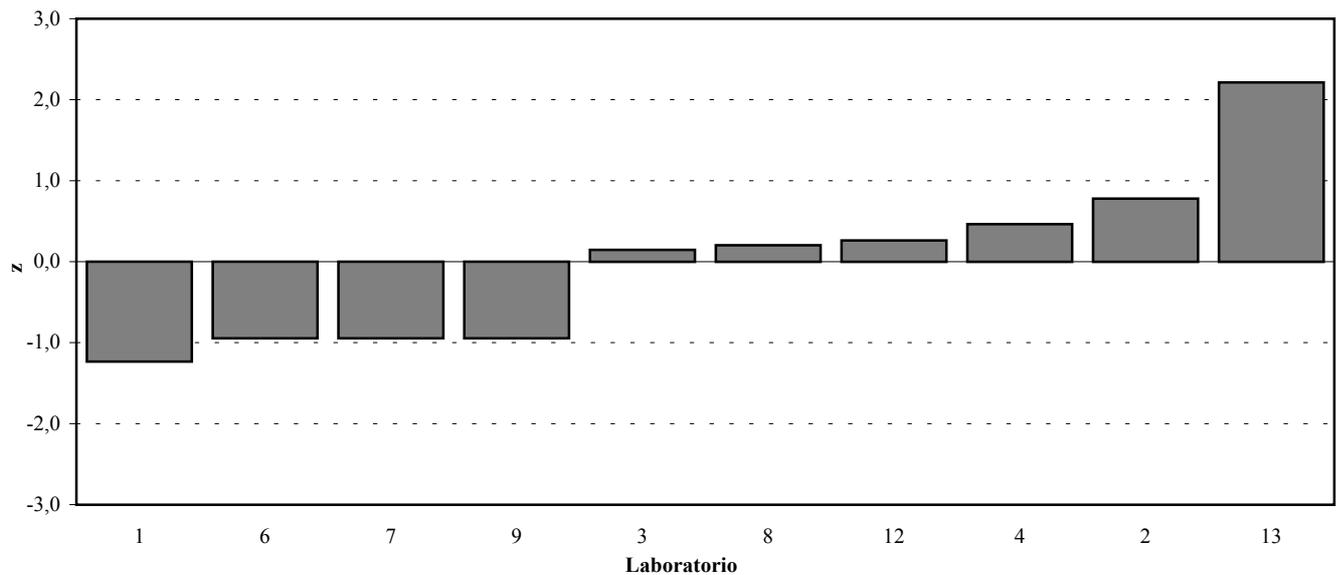
Gráfico 5
Datos enviados por los participantes - α Hexaclorociclohexano



Laboratorios cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	Valor Medio (mg/l)
11	0,0163

Gráfico 6
Parámetro z - α Hexaclorociclohexano



Laboratorios cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	Z
11	4,5

Gráfico 7

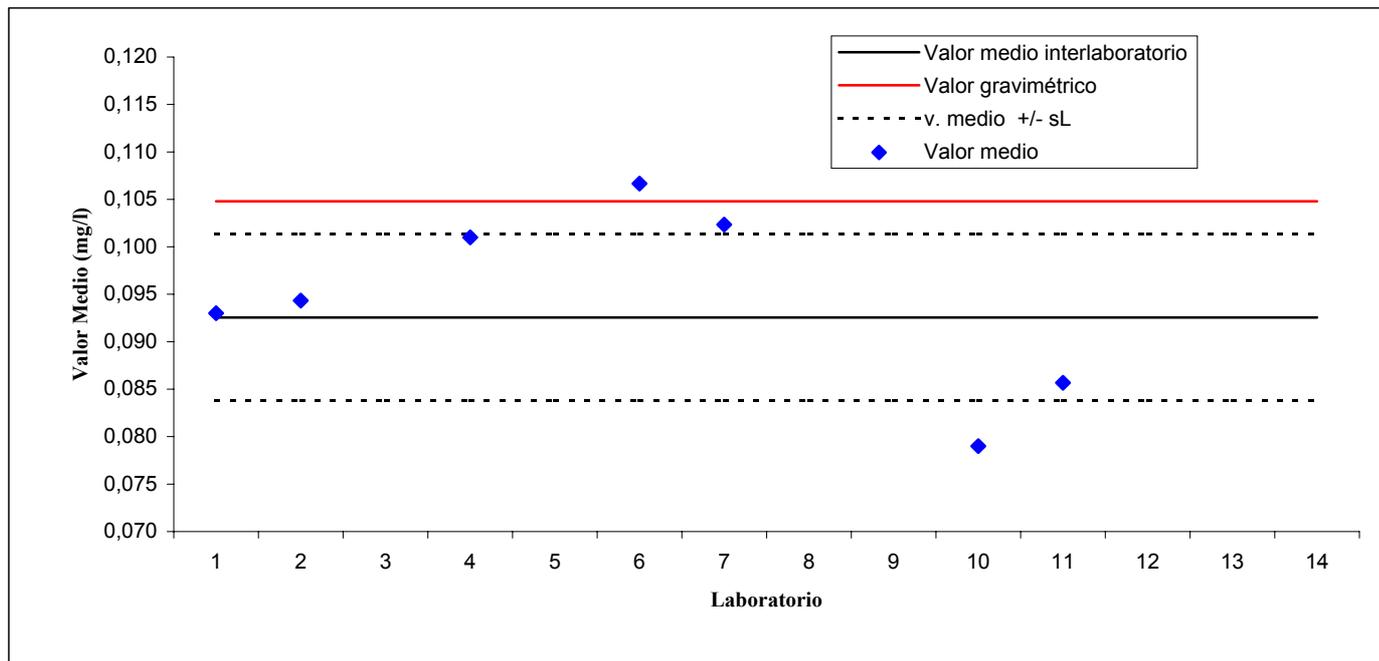


Gráfico 8 Parámetro z - Clorpirifós

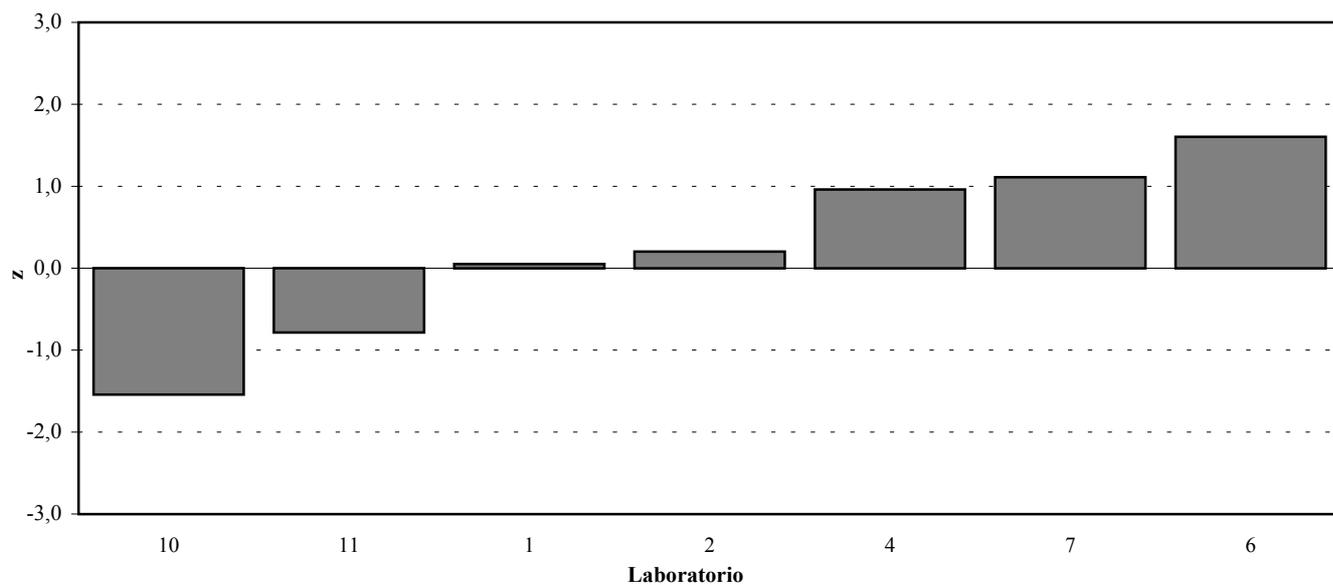


Gráfico 8

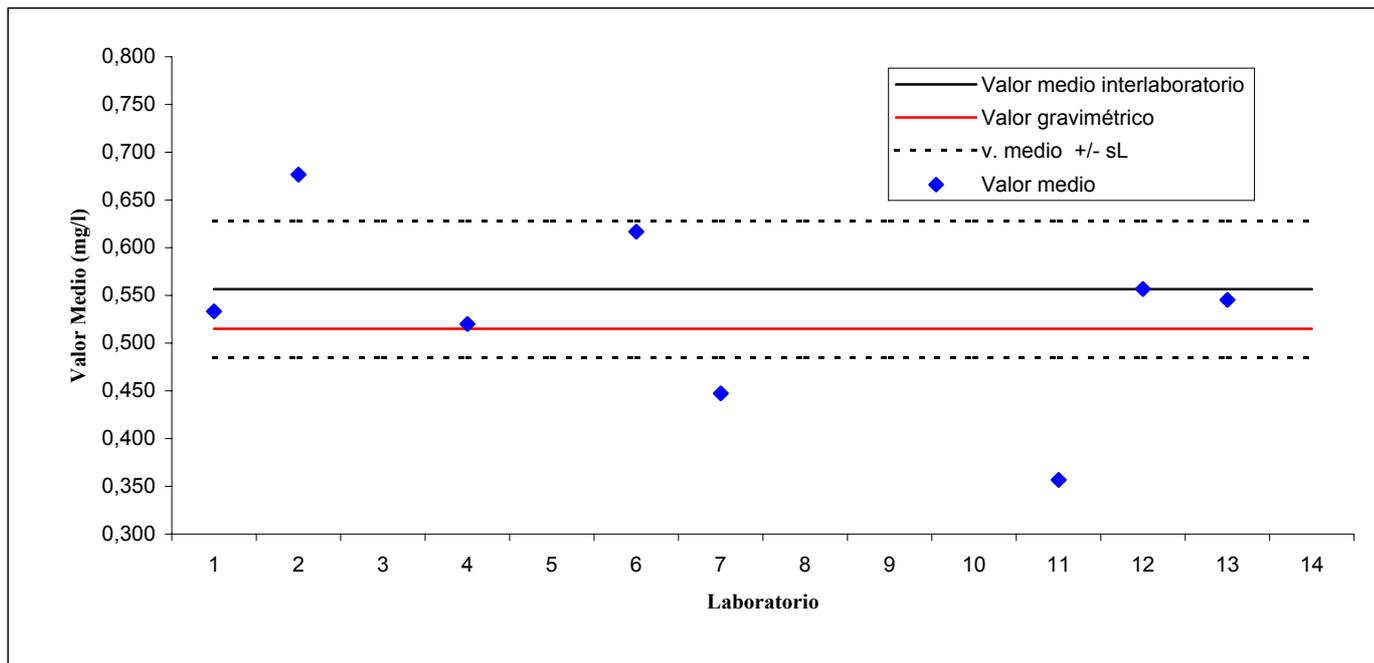


Gráfico 10 Parámetro z - Metil Paratión

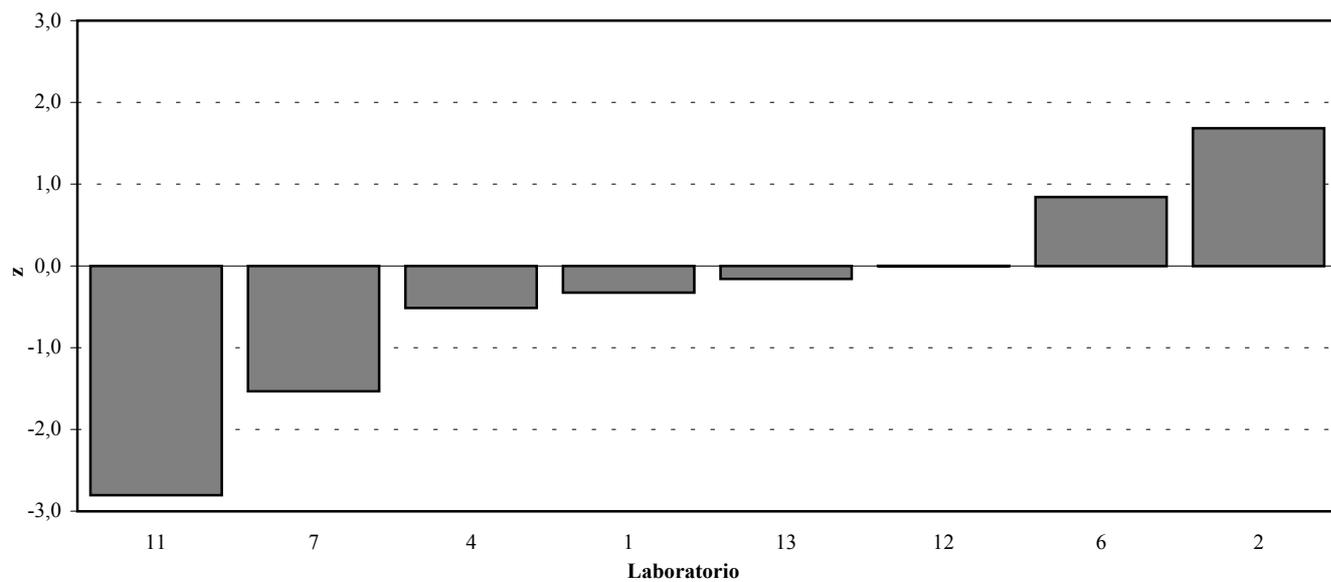


TABLA 6
Condiciones cromatográficas - Pesticidas organoclorados

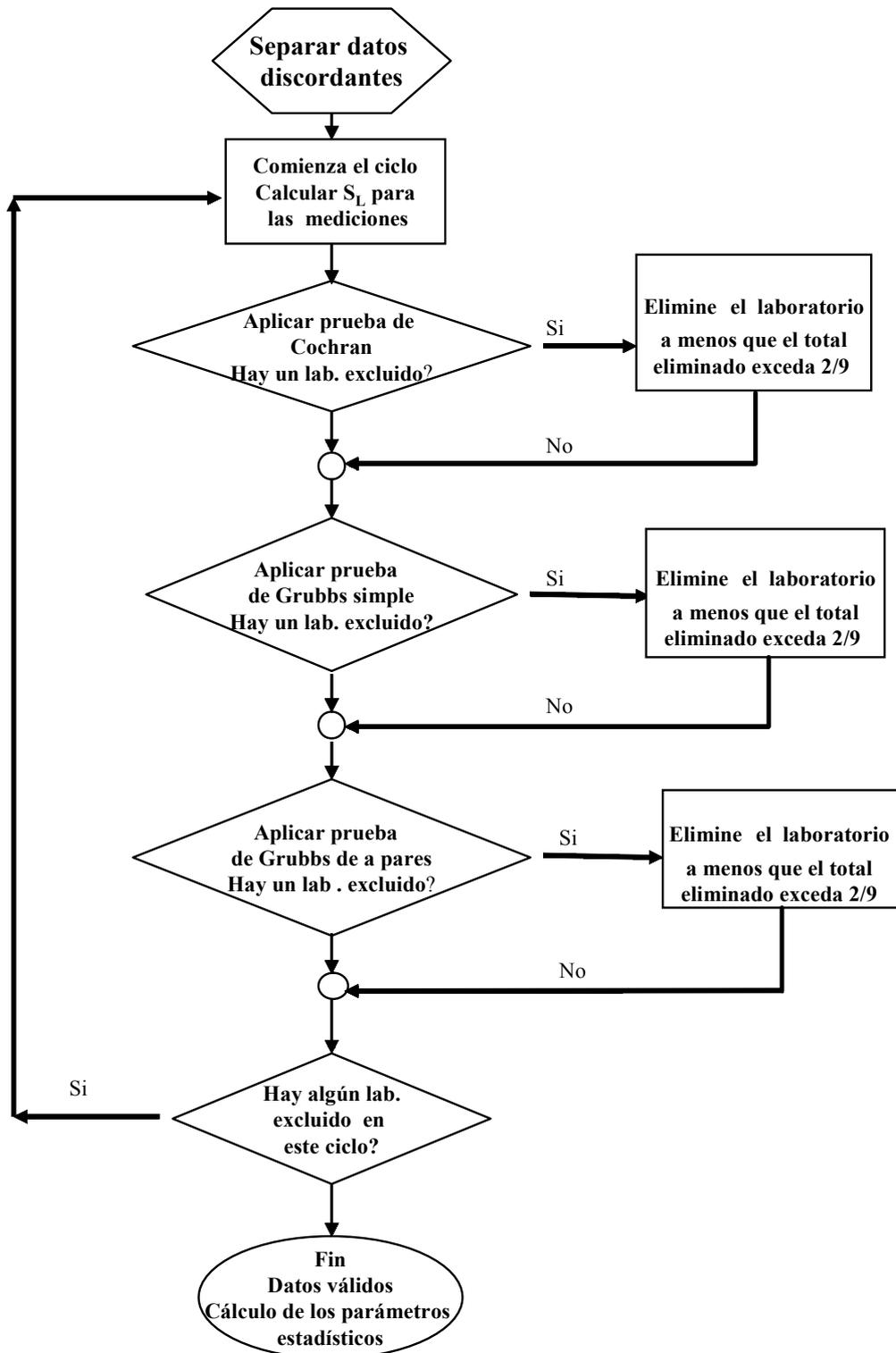
Lab.	Equipo		Condiciones de Operación											
	Nº	Marca y Modelo	Descripción	Temp. Inyector	Temp. Columna	Temp. Detector	Caudal	Gas Carrier	Columna Cromatográfica		Vol. de Inyección	Tipo de Inyección	Cuantificación	Curva de Calibración
									A	B				
1	Hewlet Packard 6890 GC Series	ECD	230°C	210°C a 230°C	300°C	1,2 ml/min	Nitrógeno	DB 1301 - 30 m x 0,25 mm x 0,25µm	HP 1 - 30 m x 0,32mm x 0,25µm	3 µl	automática	estándard externo	si	
2	Perkin Elmer AutoSystem XL	ECD	250°C	Programa Térmico	350°C	11 psi	Helio	DB 608	BPX 5	2 µl	automática	estándard externo	si	
3	SHIMADZU GC-17A	ECD	300°C	170°C	300°C	11 ml/min	Nitrógeno	SPB 5 - 30 m x 0,25 mm x 0,25µm		2 µl	automática	estándard externo	si	
4	Varian 3380	ECD	250°C	110°C a 250°C	300°C	1,3 ml/min	Nitrógeno	Factor Four VF5ms - 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm	CP Sil 24CB - 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm	1 µl	manual	estándard externo	no	
5	Hewlet Packard 6890	MSD 5973	250°C	100°C a 260°C	300°C	1,0 ml/min	Helio	BPX 5 - 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm		5 µl	automática	estándard externo	no	
6	Perkin Elmer AutoSystem XL	ECD ⁶³ Ni	240°C	150°C a 290°C	400°C	3 ml/min	Nitrógeno	Supelco SPB 608	Varian VF 1ms	1 µl	automática	estándard externo	no	
7	Hewlet Packard 6890	µECD	240°C	90°C y programa	300°C		Nitrógeno	HP 5 - 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm		1 µl	automática	estándard externo	si	
8	Hewlet Packard 6890	ECD	245°C	180°C a 280°C	300°C	4 ml/min	Nitrógeno	DB 5 - 30 m x 0,53 mm x 1,5 µm		1 µl	automática	estándard externo	si	
9	Hewlet Packard 5890 Serie II	ECD	270°C	80°C a 270°C	300°C	1,8 ml/min	Nitrógeno	PAS 1701 - 25 m x 0,25 µm	PAS 5 - 25 m x 0,25 µm	1 µl	automática	estándard externo	si	
10	Agilent 4890D	ECD	220°C	195°C a 220°C	300°C	4,7 ml/min	Nitrógeno	HP 608		1 µl	manual	estándard externo	no	
11	Perkin Elmer Clarus 500	ECD	280°C	180°C a 300°C	380°C	1 ml/min	Nitrógeno	Elite 608 - 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm	Elite 1701 - 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm	2 µl	automática	estándard externo	si	
12	Hewlet Packard 5890 Serie II	ECD	280°C	150°C a 280°C	310°C	1,5 ml/min	Helio	DB 5MS - 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm.		2 µl	manual	estándard externo	si	
13	HP 6890 Plus	ECD	250°C	50°C a 240°C	320°C	1,3 ml/min	Helio	HP 5 - 30 m x 0,25mm x 0,25 µm	HP PAS1701 - 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm	2 µl	automática	estándard externo	si	
14	SHIMADZU GC-17A	ECD	250°C	80°C a 180°C	300°C	1,5 ml/min	Nitrógeno	HP 608 - 30 m x 0,53 mm x 0,5 µm	Ultra 2 - 25 m x 0,25 mm x 0,2 µm	1 µl	manual	estándard externo	si	

TABLA 7
Condiciones cromatográficas - Pesticidas organofosforados

Lab. Nº	Equipo		Condiciones de Operación										
	Marca y Modelo	Descripción	Temp. Inyector	Temp. Columna	Temp. Detector	Caudal	Gas Carrier	Columna Cromatográfica		Vol. de Inyección	Tipo de Inyección	Cuantificación	Curva de Calibración
								Identificación	Cuantificación				
1	Hewlet Packard 5890 Serie II Plus	NPD	230°C	190°C a 230°C	280°C	1,4 ml/min	Helio	HP 608 - 30 m x 0,53mm x 0,50µm	PAS 5 - 25m x 0,32 mm x 0,52µm	4 µl	automática	estándard externo	si
2	Perkin Elmer AutoSystem XL	NPD	250°C	Programa Térmico	300°C	20 psi	Helio	DB 35MS		2 µl	automática	estándard externo	si
3	SHIMADZU GC-17A	FTD	250°C	120°C	300°C	14,5 psi	Nitrógeno	SPB 1 - 30 m x 0,25 mm x 0,25µm		2 µl	automática	estándard externo	no
4	Agilent 6890	NPD	200°C	150°C a 230°C	320°C	1,3 ml/min	Nitrógeno	DB 608 - 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm	VA 17 - 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm	1 µl	manual	estándard externo	no
5	Hewlet Packard 6890	MSD 5973	250°C	100°C a 260°C	300°C	1,0 ml/min	Helio	BPX 5 - 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm		5 µl	automática	estándard externo	no
6	Varian CP3800	PFPD-Detector fotométrico por llama pulsada	250°C	60°C a 280°C	300°C	1 ml/min	Nitrógeno	Varian CP Sil 19 CB	Varian CP Sil 19 CB	1 µl	automática	estándard externo	no
7	Hewlet Packard 6890	FPD / NPD	210°C	90°C y programa	250°C		Nitrógeno	PE 1 - 30 m x 0,25 mm x 0,25µm		3 µl	automática	estándard externo	si
11	Perkin Elmer Clarus 500	ECD	280°C	180°C a 280°C	350°C	1 ml/min	Nitrógeno	Elite - 608 30m x 0,32 mm x 0,25 µm	Elite - 1701 30m x 0,32 mm x 0,25 µm	2 µl	automática	estándard externo	si
12	Shimadzu GCMSQP5050A	Espectrómetro de masas	225°C	120°C a 280°C		1 ml/min	Helio	HP-5MS - 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm.		2 µl	manual	estándard externo	si
13	HP 6890 Plus	ECD	250°C	50°C a 240°C	320°C	1,3 ml/min	Helio	HP 5 - 30 m x 0,25mm x 0,25 µm	HP PAS1701 - 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm	2 µl	automática	estándard externo	si
14	HP 6890	NPD	250°C	65°C a 230°C		1,2 ml/min	Helio				automática	estándard externo	si

ANEXO 1

Diagrama de tratamiento estadístico para la Muestra I





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.

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:

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



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, 2º 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.