

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



INFORME FINAL

ENSAYO INTERLABORATORIO

“Determinación de PCB’s en aceite de transformadores”

Marzo 2006



Lista de Participantes

ABS Corp.
Monte 6060
Ciudad de Buenos Aires

CORPLAB Argentina
Hernán Cortés 104
Sarandí, Avellaneda

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

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

Agua de los Andes
Laboratorio de Cromatografía y Espectrometría
de Masas
Universidad Nacional de Jujuy
Alvear 941
S.S. de Jujuy

CORPLAB Brasil
Av. Dos Carinás 501
San Pablo, Brasil

Agua y Saneamientos Argentinos
Av. Figueroa Alcorta 6081
Ciudad de Buenos Aires

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

**Centro de Análisis Clínicos y Especializados
de BIOMED NOA S.R.L.**
Monteagudo 368
Tucumán

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

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

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

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

**Estación Experimental Agroindustrial
Obispo Colombres (EEAOC)**
William Cross 3150
Las Talitas, Tucumán

CERIDE - SECEGRIN
Güemes 3450
Santa Fe, Santa Fe

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

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

INTI Contaminantes Orgánicos
Parque Tecnológico Miguelete
San Martín, Buenos Aires



INTI Carnes

Parque Tecnológico Miguelete
San Martín, Buenos Aires

Laboratorio French S.A.

French 2979
Ciudad de Buenos Aires

KIOSHI S.A.

Montes de Oca 571
Avellaneda, Buenos Aires

Laboratorio C&D

Calle 65 n°1312
La Plata, Buenos Aires

KIOSHI S.A.

Av. Benavidez Este 2400
Dto. Chimbab, San Juan

Laboratorio Litoral S.A.

Bajada Saladillo s/n
Villa Gobernador Galvez, Santa Fe

Laboratorio Biomédico Dr. Rapela S.A.

Ramón L. Falcón 2534
Ciudad de Buenos Aires

LABSA S.A.

Güemes 294
General Gutiérrez, Maipú, Mendoza

Laboratorio Cataldi

Marconi 5120
Munro, Buenos Aires

LAC – Servicio Químico

Luis Agote 611
Godoy Cruz, Mendoza

Laboratorio CIC S.A.

Arriola 2725
Lomas del Mirador, Buenos Aires

Los Conce S.A.

San Antonio 1233
Ciudad de Buenos Aires

Laboratorio Dr. Lantos

Echeverría 3584
Ciudad de Buenos Aires

LR Ambiental S.A.

Ramón L. Falcón 2534
Ciudad de Buenos Aires

Laboratorio Emisión y Control

Maipú 4169
Ciudadela, Buenos Aires

Microquim S.A.

Av. Triunvirato 3447
Ciudad de Buenos Aires

Laboratorios Food Science S.A.

Condarco 1136
Ciudad de Buenos Aires

Proanálisis S.A.

A.J. Carranza 1947
Ciudad de Buenos Aires



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

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

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

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

SGS Argentina S.A.
Adolfo Alsina 1382
Ciudad de Buenos Aires

Universidad Nacional de La Pampa
Facultad de Cs. Exactas y Naturales
Av. Uruguay 151
Santa Rosa, La Pampa

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

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 siete 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.

1.1 Objetivo de la presente intercomparación

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.

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 5 $\mu\text{g/ml}$) y una muestra de aceite de transformador sin uso para ser usada como blanco.

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.

Las muestras fueron preparadas por dilución de muestras reales utilizadas en ejercicios interlaboratorios anteriores.

Se diluyeron por pesada utilizando aceite de transformador sin uso como solvente.

Las Muestras 1 y 2 se utilizaron para evaluar el desempeño de los laboratorios, y la Muestra 3, para evaluar el límite de detección que pueden alcanzar los participantes.

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:	(20	\pm	1)	$\mu\text{g/g}$
Muestra 2:	(57	\pm	4)	$\mu\text{g/g}$
Muestra 3:	(5,2	\pm	0,5)	$\mu\text{g/g}$

Los valores nominales de las muestras se calcularon tomando los valores medios interlaboratorio obtenidos en los respectivos ejercicios interlaboratorio. A partir de estos se calcularon los valores resultantes luego de la dilución gravimétrica.

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

3.2. Datos enviados

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

En los gráficos 1 y 2 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.

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

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 3 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 4 se muestra el valor medio obtenido, los patrones utilizados, el tipo de cuantificación y de pretratamiento tal como fueron consignados por cada participante.

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 ($S_{L \text{ relativa } \%}$)
Muestra 1	20	22,3	3,7	16,7
Muestra 2	57	60,0	8,5	14,2

Los resultados del análisis estadístico pueden observarse en la Tabla 5.

En la Tabla 6 se resumen los valores numéricos correspondientes a las desviaciones de los promedio de los resultados de cada laboratorio respecto del valor medio interlaboratorio.

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 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

6. EVALUACION DEL LÍMITE DE DETECCION

6.1. Definiciones

Límite de detección

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

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

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

Límite de cuantificación

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

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

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

Puede verse que la incertidumbre estadística prevista en la norma para las determinaciones cuantitativas a este nivel es muy elevada (del mismo orden que el valor de la medición) por lo cual puede decirse que no se puede cuantificar en este nivel de concentraciones.

6.2. Resumen de los resultados obtenidos

A continuación se describe un resumen de los resultados enviados por los participantes:

- 28 laboratorios participaron voluntariamente de este estudio.
- 6 laboratorios declaran que la mínima dilución que detectan es la 1 en 2.
- 8 laboratorios declaran detectar una dilución de 1 en 5.
- 9 laboratorios declaran detectar una dilución 1 en 10.
- 5 laboratorios declaran detectar una dilución 1 en 20.

En la siguiente tabla se muestran los valores que obtuvieron los laboratorios que cuantificaron la mínima dilución que detectan:

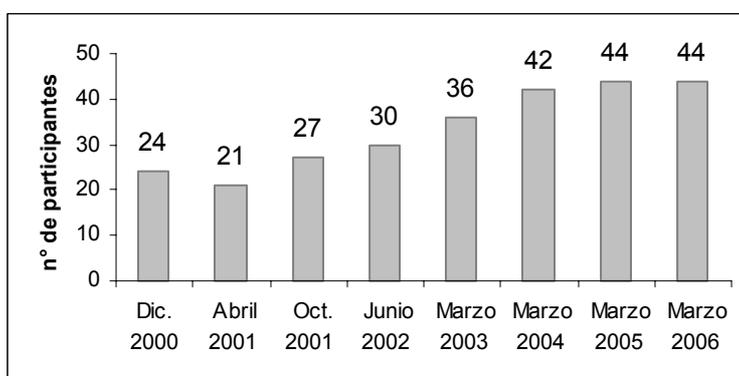
Laboratorio	Mínima dilución detectada	Valor teórico resultante ($\mu\text{g/g}$)	Valor cuantificado por el laboratorio ($\mu\text{g/g}$)
2	1:2	2,5	5,4
9	1:2	2,5	2,4
19	1:2	2,5	1,9
21	1:2	2,5	1,7
23	1:2	2,5	1,6
31	1:2	2,5	2
4	1:5	1	3,8
12	1:5	1	0,3
33	1:5	1	0,3
35	1:5	1	1,2
43	1:5	1	3,4
18	1:10	0,5	0,6
20	1:10	0,5	0,9
25	1:10	0,5	0,9
36	1:10	0,5	0,5
40	1:10	0,5	1,1
15	1:20	0,25	0,4
28	1:20	0,25	0,2
29	1:20	0,25	0,3
38	1:20	0,25	0,3
44	1:20	0,25	0,3

7. 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	39	3	2
Muestra 2	41	1	2

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
Marzo 2006	91

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

7.1. Información complementaria

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

7.1.1. 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.

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

Marca de material de referencia utilizado	Cantidad de laboratorios	Promedio MUESTRA 1	Promedio MUESTRA 2
AccuStandar	26	22,6	60,8
Supelco	7	21,0	56,0
ChemService	3	27,6	64,3
NIST	2	21,8	59,5

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.

7.1.2. Método de cuantificación

Método de cuantificación utilizado	Cantidad de laboratorios	Promedio MUESTRA 1	Promedio MUESTRA 2
Área de picos seleccionados	17	21,7	56,8
Área total (envolvente)	13	21,9	64,8

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

Las diferencias obtenidas están dentro de los valores esperados teniendo en cuenta la incertidumbre del método.

7.1.3. Tratamiento previo de la muestra

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

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

Tipo de pretratamiento efectuado	Cantidad de laboratorios	Promedio MUESTRA 1	Promedio MUESTRA 2
Acido sulfúrico	23	20,9	59,7
Florisil	8	25,0	59,2
Acido sulfúrico + Florisil	8	22,5	57,4

7.1.4. Precisión de los resultados

En la siguiente tabla se resumen los valores de las concentraciones, el valor medio interlaboratorio, la desviación estándar y la desviación estándar relativa porcentual 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	Marzo 2006
Muestra A	Valor medio ($\mu\text{g/g}$)	346	192	496	29	22	83	48	22,3
	Desv. estándar ($\mu\text{g/g}$)	54	34	62	7	4	11	5	3,7
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	16	18	12,5	23	20	13	11	16,7
Muestra B	Valor medio ($\mu\text{g/g}$)	---	50	50	45	220	48	84	60,0
	Desv. estándar ($\mu\text{g/g}$)	---	8	16	7	30	7	8	8,5
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	---	16	32	16	14	15	10	14,2
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	---

7.1.5. Límite de detección

Llama la atención el hecho de que, a pesar de que los laboratorios utilizan el mismo método y similares condiciones de medición, exista esta discrepancia en los límites de detección encontrados por los laboratorios.

En la tabla del párrafo 6.2. puede verse que los resultados cuantitativos obtenidos para las muestras diluidas son muy dispersos. Lo que indica que no es posible cuantificar en estos niveles con una incertidumbre razonable.

ANEXO 1

Tablas y gráficos

TABLA 1
Datos enviados por los participantes

nº lab.	Muestra 1 - PCBs Totales (µg/g)				Muestra 2 - PCBs Totales (µg/g)				Muestra 3 - PCBs Totales (µg/g)			
	Nº	R 1	R 2	R 3	Nº	R 1	R 2	R 3	Nº	R 1	R 2	R 3
1	39	21,8	21,8	21,0	19	57,0	58,2	58,1	18	5,2	5,5	5,3
2	NI	23,3	24,8	26	NI	74,2	72,5	73,6	NI	10,8	-	-
3	29	21	23	22	36	53	51	54	NI	3,4	-	-
4	NI	21,2	21,9	20,5	NI	61,8	60,7	60,9	NI	4,3	4,3	4,1
5	NI	22	22	22	NI	56	55	55	NI	4	5	5
6	01	20,5	19,7	20,6	13	55,1	57,8	52,4	40	5,5	5,5	5,2
7	44	18,4	19,4	18,8	42	57,0	56,7	52,8	44	5,3	5,2	5,7
8	07	23,5	22,7	23,9	25	50,9	51,0	52,1	No envío resultados para esta muestra			
9	NI	20,4	20,5	21,4	NI	60,7	61,1	61,9	NI	4,96	-	-
10	NI	20	20	20	NI	50	53	55	NI	5	-	-
11	NI	21,0	20,5	21,7	NI	43,1	42,8	42,7	NI	4,2	-	-
12	13	28,2	28,0	28,1	37	70,9	70,9	73,1	NI	3,5	-	-
13	NI	23,8	24,1	24,9	NI	56,5	58,2	55,5	NI	5,8	-	-
14	8	22	22	NI	2	52,5	52	NI	30	5,4	5,3	-
15	NI	21,2	21,1	21,4	NI	55,3	55,1	55,6	NI	5,7	-	-
16	26	21,6	22,5	22,7	49	60,3	61,1	60,4	20	5,7	5,5	5,1
17	16	21,1	20,9	22,0	17	58,2	58,1	58,7	10	4,8	4,8	4,7
18	32	19,5	20,2	19,8	20	59,9	58,8	60,1	39	5,9	6,2	6,0
19	NI	22,0	22,5	22,1	NI	60,9	61,1	63,0	NI	4,5	-	-
20	31	30,9	28,4	27,6	50	66,9	67,3	66,8	NI	5,0	-	-
21	38	11,96	11,28	11,17	28	82,17	79,74	79,08	43	5,72	-	-
22	20	18,5	18,3	18,7	05	77,4	78,8	76,6	No envío resultados para esta muestra			
23	42	24	25	24	47	54	55	54	07	2,7	2,8	2,7
24	NI	25,8	25,9	26,3	NI	66,2	66,6	66,4	No envío resultados para esta muestra			
25	14	23,9	23,1	23,2	48	61,3	62,8	63,0	34	7,3	-	-
27	NI	25	25	29	NI	10	10	13	No envío resultados para esta muestra			
28	27	18	19	17	07	51	51	47	04	5	-	-

TABLA 1
Datos enviados por los participantes (Continuación)

nº lab.	Muestra 1 - PCBs Totales (µg/g)				Muestra 2 - PCBs Totales (µg/g)				Muestra 3 - PCBs Totales (µg/g)			
	Nº	R 1	R 2	R 3	Nº	R 1	R 2	R 3	Nº	R 1	R 2	R 3
29	NI	32,3627	30,7741	29,4847	NI	65,2370	65,6282	66,5999	NI	4,38 (SD= 0,29; %RSD= 6,59)		
		32,6523	34,1116	32,1743		68,3536	64,5490	69,9842				
30	09	21,6	22,3	21,9	31	61,7	60,2	61,1	02	5,6	5,7	5,6
31	NI	18,1	18,8	19,5	NI	74,1	73,2	77,6	NI	4,2	-	-
32	46	24,2	24,6	22,6	22	54,2	55,6	56,3	NI	5,3	-	-
33	NI	46,7	46,3	44,1	NI	104,2	117,2	116,3	NI	4,9	-	-
34	15	23	23	21	21	67	69	65	NI	6,1	-	-
35	49	22	23	22	9	58	58	59	13	5,6	-	-
36	NI	26,0	25,4	25,6	NI	59,2	59,6	58,8	NI	6,72	-	-
37	NI	35,3	36,9	36,2	NI	69,1	67,5	65,4	NI	<2	-	-
38	NI	18,6	18,6	18,7	NI	43,2	43,1	43,7	NI	4,6	-	-
39	NI	22	22	25	NI	58	61	61	No envío resultados para esta muestra			
40	NI	22,0	23,7	23,2	NI	57,1	58,5	58,3	NI	5,5	-	-
41	NI	20,5	20,9	21,5	NI	54,0	54,5	53,8	NI	5,2	-	-
43	NI	22,3	23,1	21,6	NI	67,8	69,1	68,3	NI	4,1	-	-
44	36	17,1	17,3	17,2	12	47,0	45,7	47,5	19	4,79	-	-
45	NI	21	23	21	NI	54	51	49	NI	4,1	4,3	4,5

Tabla 2
Datos enviados por los participantes – Límite de detección

Lab. Nº	Dilución	Masa de solución utilizada (g)	Volumen inyectado (ml)	Valor teórico (µg/g)	Puede distinguir la señal?	Valor medido(µg/g)
1	valor medido muestra 3: 5,2 - 5,5 - 5,3 / Límite de detección: 0,5 µg/g / Límite de Cuantificación: 1,8 µg/g					
2	muestra 3					10,8
	1:2					5,4
3	muestra 3	0,2168	0,001	-	si	3,4
	1:2	0,2079	0,001	1,7	si	1,7
	1:5	0,2304	0,001	0,68	si	0,80
	1:10 (*)	(*) La dilución 1:10 de la muestra 3 no se realizó, pero en función de la suma de alturas de los picos en el cromatograma obtenido para la dilución 1:5 de la misma, es probable que de haberla realizado, se hubiera podido distinguir la señal.				
4	muestra 2	0,1040 / 0,1022 / 0,1081	0,0025	4,3 / 4,3 / 4,1	si	4,2
	1:2	0,1002 / 0,1006 / 0,1019	0,0025	2,1 / 2,2 / 2,1	si	4,2
	1:5	0,1022 / 0,1059 / 0,1022	0,0025	0,79 / 0,79 / 0,80	si	3,8
	1:10				no	
9	muestra 3	0,1	0,001		si	4,96
	1:2	0,1	0,001	2,48	si	2,40
	1:5	0,1	0,001	0,99	no	
12	muestra 3				si	3,5
	1:2				si	1,5
	1:5				si	0,3
	1:10				no	
	1:20				no	
13	muestra 3	505	3	5,05	si	5,8
	1:2	264	3	2,64	si	2,64
	1:5	103,4	3	1,03	se distingue pero no es cuantificable	
	1:10	500	3	0,51	no	
	1:20	258	3	0,26	no	
14	valor medido muestra 3: 5,4 - 5,3 (LD Ar1242: 1ppm, LD Ar1254 1ppm, LD Ar1260 0,2ppm)					
15	muestra 3	0,1999	0,001	5,6	si	5,7
	1:2	0,1990	0,001	2,8	si	3,0
	1:5	0,1999	0,001	1,1	si	1,3
	1:10	0,2008	0,001	0,6	si	0,7
	1:20	0,2028	0,001	0,3	si	0,4
	1:30	0,2108	0,001	0,2	no	
	1:40	0,2030	0,001	0,1	no	
16	No realizan el estudio de lím. De detección ya que el método se encuentra acreditado por ISO17025. Los valores hallados en la validación (y con los que se maneja el laboratorio) son: LD: 0,6 µg/g y LQ: 1,8 µg/g					
18	1:2	0,2338	0,001	3,4	si	3,1
	1:5	0,2241	0,001	1,4	si	1,1
	1:10	0,2184	0,001	0,68	si	0,6
	1:20	0,2013	0,001	0,38	Sólo se distingue la señal para el 1242	0,27
19	muestra 3	0,2184	0,002	5	si	4,5
	1:2	0,1158	0,002	2,5	si	1,9
	1:5	0,0537	0,002	1	no	
20	muestra 3	52,4	3		si	5,0
	1:2	52,9	3	2,5	si	2,9
	1:5	53,7	3	1,0	si	1,3
	1:10	54,5	3	0,5	si	0,9
	1:20	52,6	3	0,1	no	
21	muestra 3	0,09957	0,000001	5,0	si	5,72
	1:2	0,10965	0,000002	1,67	si	1,71
	1:5	0,09505	0,000002	0,83	no	0
	1:10	0,10462	0,000002	0,46	no	0
	1:20	0,11006	0,000002	0,24	no	0
23	muestra 3	0,100	1	-	si	2,8
	1:2	0,500	1	-	si	1,6

Tabla 2 (Cont.)
Datos enviados por los participantes – Límite de detección

Lab. Nº	Dilución	Masa de solución utilizada (g)	Volumen inyectado (ml)	Valor teórico (µg/g)	Puede distinguir la señal?	Valor medido(µg/g)
25	muestra 3	-	0,001	7,35	si	
	1:2	-	0,001	2,49	si	2,46
	1:5	-	0,001	1,23	si	1,3
	1:10	-	0,001	0,67	si	0,92
	1:20	-	0,001	0,35	solo algunos picos	0,61
28	muestra 3	0,2009	4	5	si	5,2
	1:2	0,1950	4	2,5	si	2,3
	1:5	0,1850	4	1	si	0,9
	1:10	0,1710	4	0,5	si	0,5
	1:20	0,1965	4	0,25	si	0,2
29	muestra 3	0,1028	0,005	5	si	4,38
	1:2	0,1031	0,005	2,5	si	2,36
	1:5	0,1040	0,005	1	si	1,23
	1:10	0,1003	0,005	0,5	si	0,57
	1:20	0,1030	0,005	0,25	si	0,28
31	muestra 3	0,2019	1	5	si	4,2
	1:2	0,2025	1	2,5	si	2
	1:5				no	
	1:10				no	
	1:20				no	
32	muestra 3		0,002		si	5,3
	1:2		0,002		si	2,4
	1:5		0,002		si	1,0
	1:10		0,002		si	-----
	1:20		0,002		no	
33	muestra 3	0,0985	0,001	5,0	si	4,9
	1:2	0,1059	0,001	2,6	si	2,9
	1:5	0,1000	0,001	1,0	si	0,3
	1:10	0,0989	0,001	0,5	no	-----
	1:20	0,0994	0,001	0,3	no	-----
35	1:2	2,5065	1	2,5	si	3,0
	1:5	1,0041	1	1	si	1,2
	1:10	0,5085	1	0,5	no	ND
	1:20	0,2596	1	0,25	no	ND
36	muestra 3	0,2012	0,002	aprox. 5,0	si	6,72
	1:2	0,2083	0,002	3,4	si	3,15
	1:5	0,2025	0,002	1,3	si	1,39
	1:10	0,1995	0,002	0,67	si	0,52
	1:20	0,2044	0,002	0,33	no	-----
38	muestra 3	0,20091	0,001	5,0	si	4,6
	1:2	0,21431	0,001	2,5	si	2,5
	1:5	0,20550	0,001	1,0	si	1,1
	1:10	0,21056	0,001	0,5	si	0,6
	1:20	0,21641	0,001	0,25	si	0,30
40	muestra 3	0,2075	1	5 mg/gr	si	5,5
	1:2	0,2046	1	2,5	si	3,0
	1:5	0,2016	1	1,0	si	1,6
	1:10	0,2000	1	0,5	si	1,1
	1:20	0,2029	1	0,25	no	no
43	muestra 3	0,2109	1		si	4,1
	1:2	0,1055	1		si	3,6
	1:5	0,0422	1		si	3,4
	1:10				no	
	1:20				no	
44	muestra 3	1,0011g	2 (1:25)	5,0	si	4,8
	1:2	1,0001g	2 (1:25)	2,5	si	2,4
	1:5	1,0007g	2 (1:25)	1,0	si	1,1
	1:10	1,0000g	2 (1:25)	0,5	si	0,6
	1:20	1,0004g	2 (1:25)	0,25	si	0,28
45	muestra 3	1,6253	3		si	4,1 / 4,3 / 4,5
	1:2	0,7853:0,7586	3		si	2,5
	1:5	0,3255:1,2462	3		si, cuantificar, no	-----



TABLA 3
Condiciones cromatográficas

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
Shimadzu GC 9A	Manual 265°C	ECM 5 - 30m x 0.32 x 1µm	230°C hasta 300°C	1.2 ml/min	ECD 265°C
Hewlett Packard 5890	Autosampler 280°C	HP 5 30 m x 0.53 mm x 1.5µm	190°C (1 min.) 8°C/min hasta 290°C (10 min)	49.5 cm/seg	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
6890 Series Agilent	Automática 275°C	HP 1 30 m x 0.53 mm x 0.88 µm	190°C (1 min.) 12°C/min hasta 290°C (6 min.)	1.2 ml/min	Micro ECD 320°C
CG Hewlett Packard 6890	240 °C	HP 5 30 m x 0.53 m	215 °C	9 ml/min	ECD 300 °C
Hewlett Packard 5890	230°C	RTX 1701/ DB 608	200 °C	8 ml/min	ECD 300°C
Hewlett Packard	Manual 250 °C	HP 5	80°C (1 min) 190°C (10 min.) 290°C (1 min.)	3 ml/min	ECD 330°C
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 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	240°C	32 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 250°C	HP 5	165°C	1,4 ml/min	Micro ECD 280°C
HP 6890	Split/Splitles 300°C	HP 5 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	80°C 40°C/min hasta 200°C 10°C/min hasta 300°C (5 min)	1 ml/min	Micro ECD 330°C
Agilent 6890 A Plus	Automática Splitless 270 °C	HP 5 30 m x 0,32	100°C a 7°C/min hasta 280°C (5 min)	1,2 ml/min	Micro ECD 300°C

TABLA 3
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 210°C	PAS 1701 25 m x 0.32 mm x 0.25µm	205°C	4 ml/min	ECD 305°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	Splitless Automática 250°C	HP 5 30 m x 0.32 mm	170°C a 260°C	3.4 ml/min	ECD 300°C
Hewlett Packard 5890	Manual 250°C	HP 5 30m x 0.25 mm x 0.25 µm	160°C hasta 300°C	1 ml/min	ECD 300°C
KONIK KNK 3000 HRGC	Manual Split 275°C	DB 608 30m x 0.32	260°C	2 ml/min	ECD 350°C
CG Agilent 6890	Automática 290°C	HP 5 MS 30 m x 0.25 mm x 0.25µm	125°C (1 min) 10°C/min hasta 200°C (12 min) 4°C/min hasta 280°C	1,6 ml/min	Micro ECD 300°C
CG HP 5890	270°C	HP130 m	210°C hasta 240°C	---	ECD 320°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 250°C	ZB-1701	90°C (1 min) 30°C/min hasta 200°C y a 4°C/min hasta 265°C	4 ml/min	ECD 300°C



TABLA 3
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 250°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 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	MAnual 275°C	FACTOR FOUR 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 5890 – 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 Clarus 500	Splitless automático 240°C	HP 1 15 m x 0.53 µm	150°C (1 min.) 8°C/min hasta 300°C (6 min)	26,8 cm/seg	ECD 380°C
Hewlett Packard 5890	Automático 240°C	Empacada (1% DC 200 + 3%QFI) + 3% XE-60	190 °C	43 ml/min	ECD 310°C
Perkin Elmer Clarus 500	Manual 280°C	HP 5 30m x 0.32 mm x 0.25 µ	150°C (2 min.) 10°C/min hasta 280°C (5 min)	20 ml/min	ECD 380°C

Tabla 4
Datos complementarios

n° lab	PCBs Totales (µg/g)		Cuantificación	Pretratamiento	Patrones
	V. medio M1	V. medio M2			
1	21,5	57,8	Área total	Ác. sulfúrico	Accustandad
2	24,7	73,4	Estándar Externo. Envolverte	Ác. sulfúrico	Accustandad
3	22,0	52,7	Estándar Interno. Envolverte de alturas	Ác. sulfúrico	Accustandad
4	21,2	61,1	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
5	22,0	55,3	Relación Área/Altura de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
6	20,3	55,1	Picos característicos	Ác. sulfúrico	Supelco
7	18,9	55,5	Área total	Ác. sulfúrico	Supelco
8	23,4	51,3	Altura de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
9	20,8	61,2	No informa	Florisil - Ác. sulfúrico	No informa
10	20,0	53,0	No informa	Florisil - Ác. sulfúrico	No informa
11	21,1	42,9	No informa	Florisil - Ác. sulfúrico	No informa
12	28,1	71,6	Área total	Cartucho Bond Elut	Accustandad
13	24,3	56,7	Picos característicos	Ác. sulfúrico	Chem Service
14	22,0	52,3	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
15	21,2	55,3	Área de picos característicos	Florisil	Supelco
16	22,3	60,6	Envolverte	Ác. sulfúrico	NIST
17	21,3	58,3	Envolverte	Ác. sulfúrico	NIST
18	19,8	59,6	Estándar Externo. Picos característicos	Florisil	Accustandad
19	22,2	61,7	No informa	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
20	29,0	67,0	Área total	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
21	11,5	80,3	Área total	Ác. sulfúrico	Accustandad
22	18,5	77,6	Estándar Externo. Envolverte de areas	Ác. sulfúrico	Accustandad
23	24,3	54,3	Estándar Externo.	Florisil	Accustandad
24	26,0	66,4	No informa	No informa	No informa
25	23,4	62,4	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
27	26,3	11,0	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
28	18,0	49,7	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Supelco
29	30,9	65,8	No informa	Florisil	Chem Service
	33,0	67,6			
30	21,9	61,0	No informa	Ác. sulfúrico	Supelco
31	18,8	75,0	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
32	23,8	55,4	Estándar Externo. Picos característicos	Ác. sulfúrico	Supelco
33	45,7	112,6	Área total	Extracción con acetoniitrilo	No informa
34	22,3	67,0	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Chem Service
35	22,3	58,3	Área de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
36	25,7	59,2	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
37	36,1	67,3	Áreas	No informa	Accustandad
38	18,6	43,3	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
39	23,0	60,0	Área total	Florisil - Ác. sulfúrico	Supelco
40	23,0	58,0	Área total	Florisil	Accustandad
41	21,0	54,1	Área total	Florisil	Accustandad
43	22,3	68,4	Área total	Ác. sulfúrico	Accustandad
44	17,2	46,7	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
45	21,7	51,3	Estándar Externo.	Ác. sulfúrico	Accustandad



Tabla 5
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° lab	PCBs Totales (µg/g) - M 1				PCBs Totales (µg/g) - M 2			
	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T
1	21,8	21,8	21,0		57,0	58,2	58,1	
2	23,3	24,8	26		74,2	72,5	73,6	
3	21	23	22		53	51	54	
4	21,2	21,9	20,5		61,8	60,7	60,9	
5	22	22	22		56	55	55	
6	20,5	19,7	20,6		55,1	57,8	52,4	
7	18,4	19,4	18,8		57,0	56,7	52,8	
8	23,5	22,7	23,9		50,9	51,0	52,1	
9	20,4	20,5	21,4		60,7	61,1	61,9	
10	20	20	20		50	53	55	
11	21,0	20,5	21,7		43,1	42,8	42,7	
12	28,2	28,0	28,1		70,9	70,9	73,1	
13	23,8	24,1	24,9		56,5	58,2	55,5	
14	22	22		<3	52,5	52		<3
15	21,2	21,1	21,4		55,3	55,1	55,6	
16	21,6	22,5	22,7		60,3	61,1	60,4	
17	21,1	20,9	22,0		58,2	58,1	58,7	
18	19,5	20,2	19,8		59,9	58,8	60,1	
19	22,0	22,5	22,1		60,9	61,1	63,0	
20	30,9	28,4	27,6		66,9	67,3	66,8	
21	11,96	11,28	11,17		82,17	79,74	79,08	
22	18,5	18,3	18,7		77,4	78,8	76,6	
23	24	25	24		54	55	54	
24	25,8	25,9	26,3		66,2	66,6	66,4	
25	23,9	23,1	23,2		61,3	62,8	63,0	
27	25	25	29	C	10	10	13	I
28	18	19	17		51	51	47	
29	32,36	30,77	29,48		65,24	65,63	66,60	
	32,65	34,11	32,17		68,35	64,55	69,98	
30	21,6	22,3	21,9		61,7	60,2	61,1	
31	18,1	18,8	19,5		74,1	73,2	77,6	
32	24,2	24,6	22,6		54,2	55,6	56,3	
33	46,7	46,3	44,1	I	104,2	117,2	116,3	I
34	23	23	21		67	69	65	
35	22	23	22		58	58	59	
36	26,0	25,4	25,6		59,2	59,6	58,8	
37	35,3	36,9	36,2	I	69,1	67,5	65,4	
38	18,6	18,6	18,7		43,2	43,1	43,7	
39	22	22	25		58	61	61	
40	22,0	23,7	23,2		57,1	58,5	58,3	
41	20,5	20,9	21,5		54,0	54,5	53,8	
43	22,3	23,1	21,6		67,8	69,1	68,3	
44	17,1	17,3	17,2		47,0	45,7	47,5	
45	21	23	21		54	51	49	

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.

Tabla 6
Desvío respecto del valor nominal y del valor medio interlaboratorio

n° lab	Muestra 1			Muestra 2		
	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab	% desvío v.nominal	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab	% desvío v.nominal
1	21,5	-3,4	7,7	57,8	-3,7	1,3
2	24,7	10,8	23,5	73,4	22,4	28,8
3	22,0	-1,3	10,0	52,7	-12,2	-7,6
4	21,2	-4,9	6,0	61,1	1,9	7,3
5	22,0	-1,3	10,0	55,3	-7,8	-2,9
6	20,3	-9,1	1,3	55,1	-8,2	-3,3
7	18,9	-15,4	-5,7	55,5	-7,5	-2,6
8	23,4	4,8	16,8	51,3	-14,4	-9,9
9	20,8	-6,9	3,8	61,2	2,1	7,4
10	20,0	-10,2	0,2	53,0	-11,7	-7,1
11	21,1	-5,5	5,3	42,9	-28,6	-24,8
12	28,1	26,0	40,5	71,6	19,4	25,7
13	24,3	8,8	21,3	56,7	-5,4	-0,5
14	22,0	-1,3	10,0	52,3	-12,9	-8,3
15	21,2	-4,8	6,2	55,3	-7,8	-2,9
16	22,3	-0,1	11,3	60,6	1,0	6,3
17	21,3	-4,3	6,7	58,3	-2,8	2,3
18	19,8	-11,1	-0,8	59,6	-0,7	4,6
19	22,2	-0,4	11,0	61,7	2,8	8,2
20	29,0	29,9	44,8	67,0	11,7	17,5
21	11,5	-48,6	-42,7	80,3	33,9	40,9
22	18,5	-17,0	-7,5	77,6	29,3	36,1
23	24,3	9,1	21,7	54,3	-9,4	-4,7
24	26,0	16,6	30,0	66,4	10,7	16,5
25	23,4	4,9	17,0	62,4	3,9	9,4
27	26,3	18,1	31,7	11,0	-81,7	-80,7
28	18,0	-19,3	-10,0	49,7	-17,2	-12,9
29	30,9	38,4	54,4	65,8	9,7	15,5
	33,0	47,9	64,9	67,6	12,7	18,6
30	21,9	-1,6	9,7	61,0	1,7	7,0
31	18,8	-15,7	-6,0	75,0	24,9	31,5
32	23,8	6,7	19,0	55,4	-7,7	-2,9
33	45,7	104,9	128,5	112,6	87,6	97,5
34	22,3	0,1	11,7	67,0	11,7	17,5
35	22,3	0,1	11,7	58,3	-2,8	2,3
36	25,7	15,1	28,3	59,2	-1,3	3,9
37	36,1	62,0	80,7	67,3	12,2	18,1
38	18,6	-16,4	-6,8	43,3	-27,8	-24,0
39	23,0	3,1	15,0	60,0	0,0	5,3
40	23,0	3,0	14,8	58,0	-3,4	1,7
41	21,0	-6,0	4,8	54,1	-9,8	-5,1
43	22,3	0,1	11,7	68,4	14,0	20,0
44	17,2	-22,9	-14,0	46,7	-22,1	-18,0
45	21,7	-2,8	8,3	51,3	-14,4	-9,9

Gráfico 1

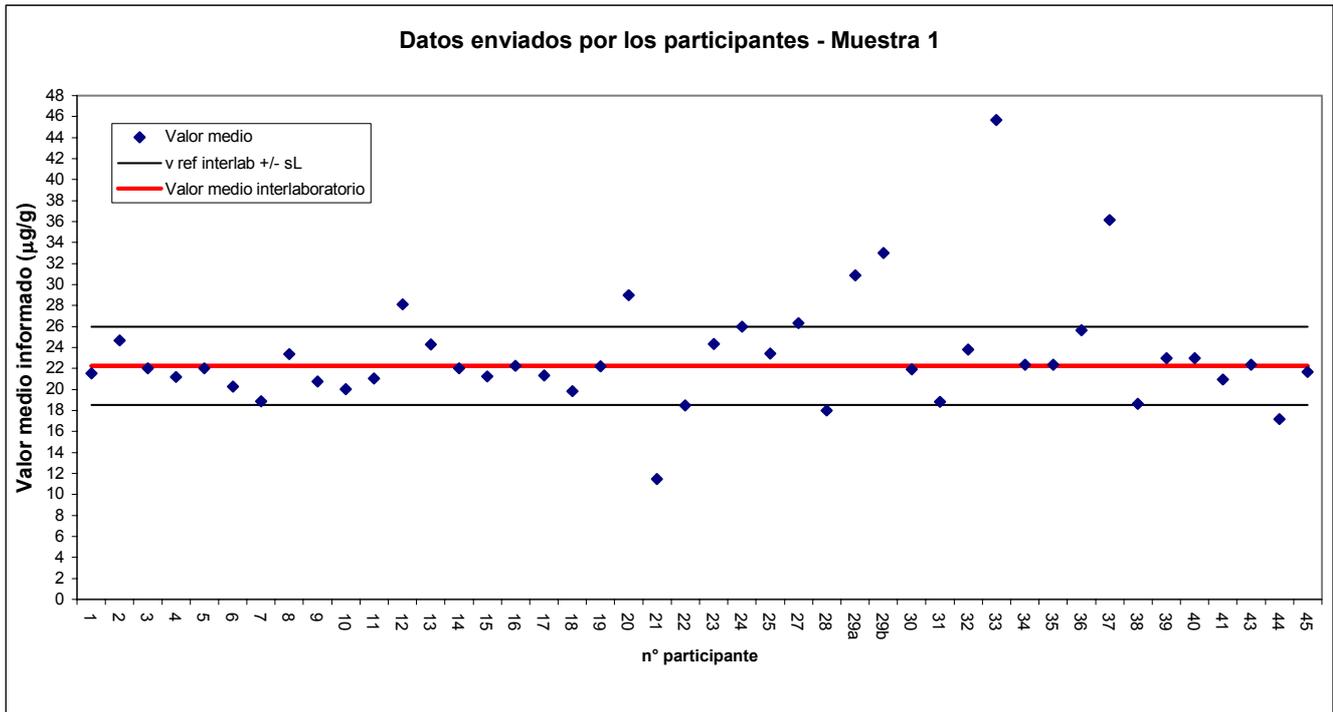


Gráfico 2

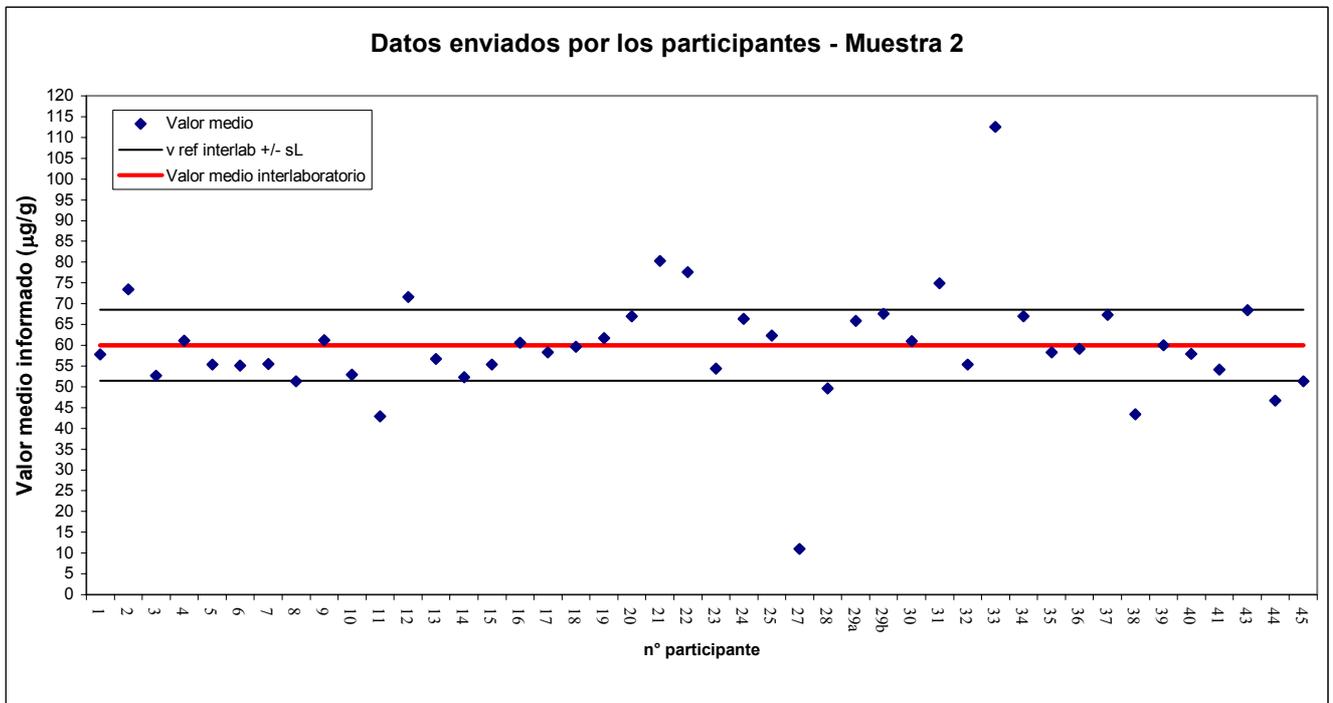


Gráfico 3

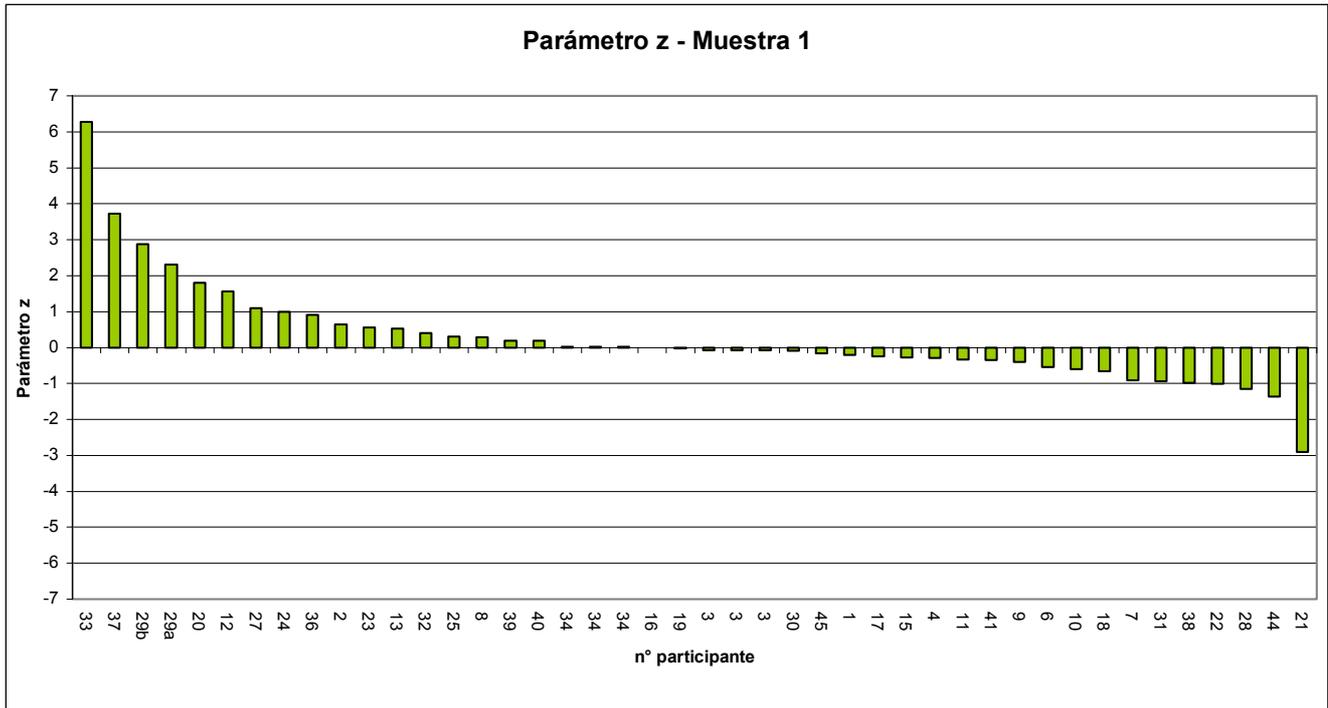
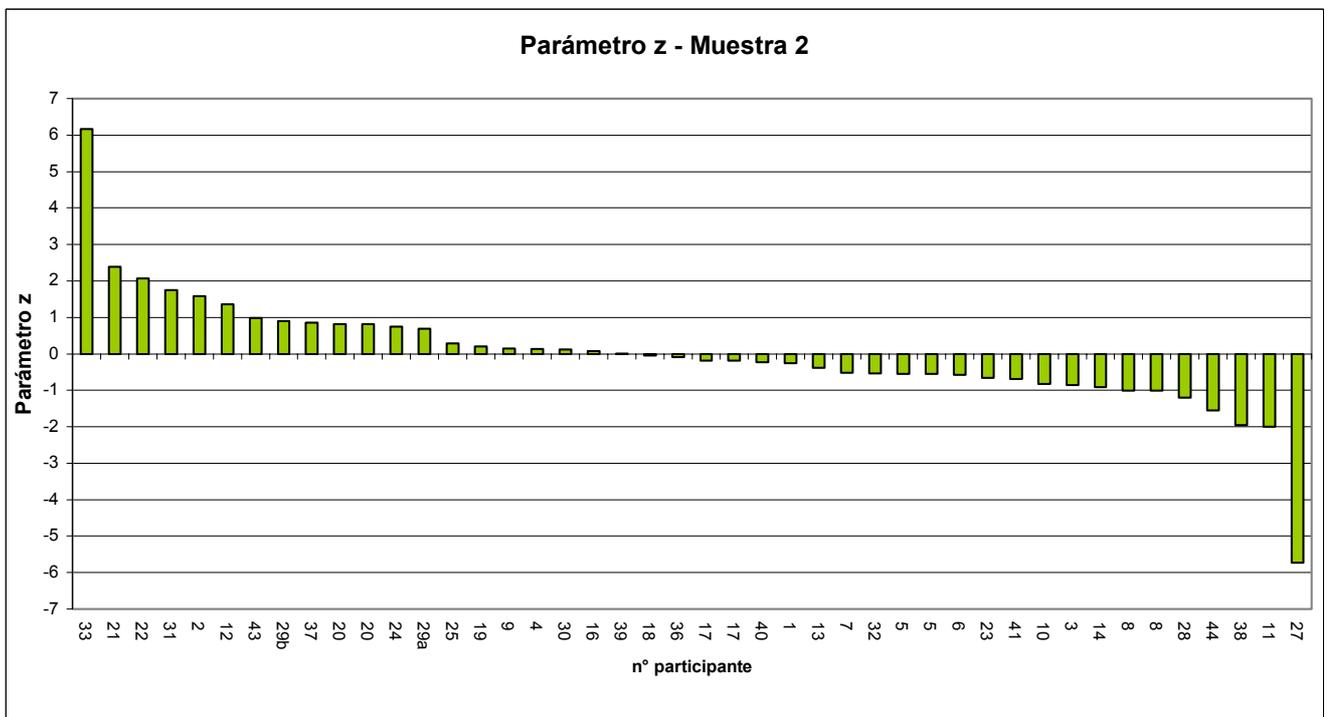
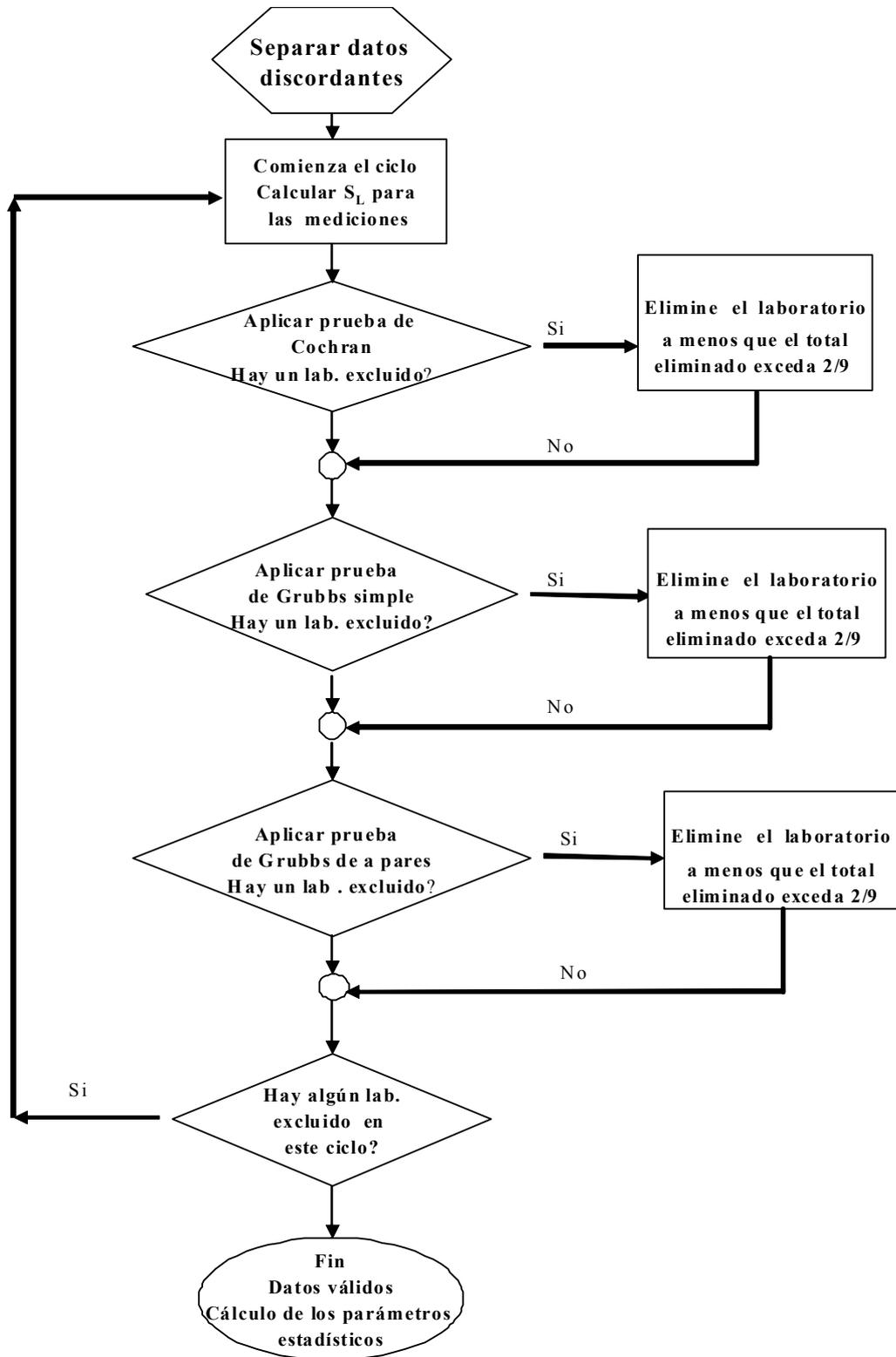


Gráfico 4



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.