

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](http://www.inti.gov.ar)  
[interlab@inti.gov.ar](mailto:interlab@inti.gov.ar)



---

## **INFORME FINAL**

### **ENSAYO INTERLABORATORIO**

“Determinación de PCB´s en aceite de transformadores”

Marzo 2007

---



## 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 S.A.**

Alvear 941  
S.S. de Jujuy

**Agua y Saneamientos Argentinos**

Av. Figueroa Alcorta 6081  
Ciudad de Buenos Aires

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

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

**Cooperativa de Trabajo Transformadores  
Mar del Plata Ltda.**

Ayolas y Rondeau  
Mar del Plata, Buenos Aires

**Corplab Latinoamérica S.A.**

Hernán Cortés 104  
Sarandí, Avellaneda

**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

**Grupo Induser S.R.L.**

Caseros 1613  
Lomas de Zamora, Buenos Aires

**INTI Contaminantes Orgánicos**

Parque Tecnológico Miguelete  
San Martín, Buenos Aires

**KIOSHI S.A.**

Montes de Oca 571  
Avellaneda, Buenos Aires

**KIOSHI S.A.**

Laboratorio móvil

**LR Ambiental**

Ramón L. Falcón 2534  
Ciudad de Buenos Aires

**Laboratorio Biomédico Dr. Rapela S.A.**

Ramón L. Falcón 2534  
Ciudad de Buenos Aires

**Laboratorio C&D**

Calle 65 n°1312  
La Plata, Buenos Aires

**Laboratorio Cataldi S.R.L**

Marconi 5120  
Munro, Buenos Aires

**Laboratorio CIC S.A**

Arriola 2725  
Lomas del Mirador, Buenos Aires

**Laboratorio de Qca. Fina – INTEC  
(Conicet-UNL)**

Ruta Nac. 168. Edificio INTEC1.  
Parque Tecnológico del Litoral Centro  
Paraje el Pozo, Santa Fé



**Laboratorio Dr. Lantos**  
Echeverría 3584  
Ciudad de Buenos Aires

**Laboratorio Food Quality S.A.**  
Gral Artigas 135 1ºdto  
Ciudad de Buenos Aires

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

**Laboratorio Litoral S.A.**  
Bajada Saladillo s/n  
Villa Gobernador Galvez, Santa Fe

**LABSA**  
Güemes 294  
General Gutiérrez, Maipú, Mendoza

**LAC – Servicio Químico**  
Luis Agote 611  
Godoy Cruz, Mendoza

**LAIA S.A.**  
Paraguay 3014  
Ciudad de Buenos Aires

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

**Microquim S.A.**  
Av. Triunvirato 3447  
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

**SECEGRIN, CERIDE - CONICET**  
Güemes 3450  
Santa Fe, Santa Fe

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

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

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

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



## ÍNDICE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUCCIÓN</b>                                 | <b>5</b>  |
| <b>2. MUESTRAS ENVIADAS</b>                            | <b>6</b>  |
| <b>2.1. Preparación de las muestras</b>                | <b>6</b>  |
| <b>2.2. Valores nominales</b>                          | <b>6</b>  |
| <b>3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES</b>    | <b>6</b>  |
| <b>3.1. Datos enviados</b>                             | <b>6</b>  |
| <b>3.2. Métodos de ensayo</b>                          | <b>7</b>  |
| <b>4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS</b>    | <b>7</b>  |
| <b>5. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS</b> | <b>8</b>  |
| <b>6. COMENTARIOS</b>                                  | <b>9</b>  |
| <b>6.1. Información complementaria</b>                 | <b>10</b> |
| <b>6.1.1. Materiales de referencia</b>                 | <b>10</b> |
| <b>6.1.2. Método de cuantificación</b>                 | <b>10</b> |
| <b>6.1.3. Tratamiento previo de la muestra</b>         | <b>10</b> |
| <b>6.1.4. Precisión de los resultados</b>              | <b>11</b> |
| <b>ANEXO 1</b>   | <b>13</b> |
| <b>ANEXO 2</b>   | <b>23</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>                                    | <b>26</b> |



## 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 ocho 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 incrementó la complejidad de los ejercicios enviando muestras reales extraídas de transformadores.



## 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.

El tratamiento de las muestras se realizó bajo campana de flujo laminar. Se fraccionaron en viales de vidrio incoloro de 10 cm<sup>3</sup> de capacidad y boca ancha con tapón de goma y precinto de aluminio.

### 2.2 Valores nominales

|           |              |          |             |             |
|-----------|--------------|----------|-------------|-------------|
| Muestra 1 | <b>(40</b>   | <b>±</b> | <b>3)</b>   | <b>µg/g</b> |
| Muestra 2 | <b>(17,4</b> | <b>±</b> | <b>1,5)</b> | <b>µg/g</b> |

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

### 3.1. 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.



### 3.2. 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 2 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 3 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 2, para descartar datos estadísticamente anómalos.

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 una de las muestras.

El resumen de los resultados obtenidos se encuentra en la siguiente tabla:

|                  | <b>Valor nominal<br/>(<math>\mu\text{g/g}</math>)</b> | <b>Valor medio<br/>interlab.<br/>(<math>\mu\text{g/g}</math>)</b> | <b>Desviación<br/>estándar<br/>interlab. (<math>s_L</math>)</b> | <b>Desviación<br/>estándar<br/>interlab. relativa<br/>porcentual<br/>(<math>S_{L \text{ relativa } \%}</math>)</b> |
|------------------|---|---|---|--|
| <b>Muestra 1</b> | <b>40</b>   | <b>39,0</b>   | <b>4,5</b>  | <b>11,5</b>  |
| <b>Muestra 2</b> | <b>17,4</b>   | <b>20,4</b>   | <b>2,7</b>  | <b>13,2</b>  |

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.

## 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:

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

$x_{ref}$  = 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 2 es posible clasificar a los laboratorios de la siguiente forma:

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



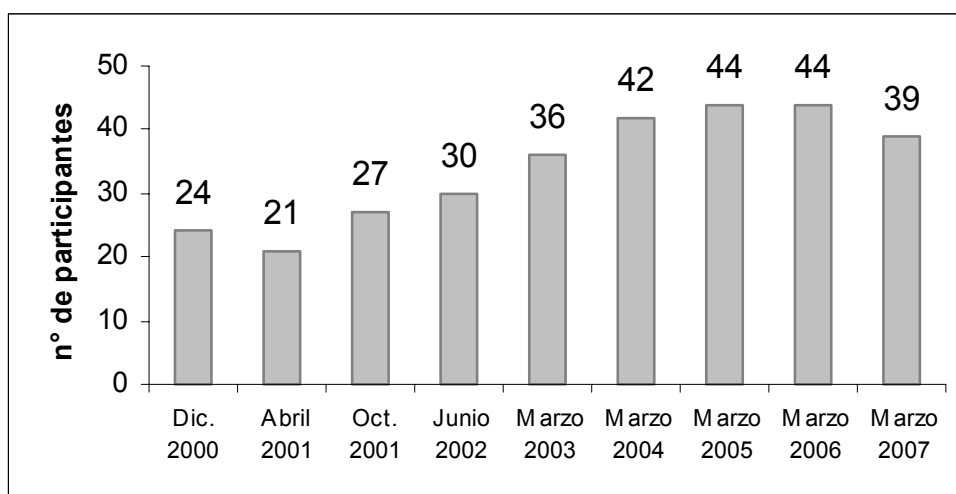


## 6. COMENTARIOS

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$ |
|------------------|--------------|---------------|--------------|
| <b>Muestra 1</b> | 39           | 2             | 1            |
| <b>Muestra 2</b> | 39           | 3             | 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               |
| Marzo 2007       | 90               |

Estos resultados indican una mejora en el desempeño de los laboratorios teniendo en cuenta el continuo aumento en la complejidad de la muestra en cada uno de los ensayos.

## 6.1. Información complementaria

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

### 6.1.1. 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                       | 38,6               | 19,4               |
| Supelco                                   | 6                        | 37,8               | 22,5               |
| ChemService                               | 2                        | 38,7               | 20,4               |
| NIST                                      | 2                        | 38,5               | 20,0               |

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.

### 6.1.2. Método de cuantificación

| Método de cuantificación utilizado | Cantidad de laboratorios | Promedio MUESTRA 1 | Promedio MUESTRA 2 |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|
| Área de picos seleccionados        | 20                       | 39,8               | 20,5               |
| Área total (envolvente)            | 12                       | 38,6               | 19,3               |

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

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

### 6.1.3. 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                  | 21                       | 38,2               | 20,8               |
| Florisil                         | 8                        | 40,2               | 20,3               |
| Acido sulfúrico + Florisil       | 7                        | 40,3               | 19,1               |



#### 6.1.4. Precisión de los resultados

En la siguiente tabla se muestran 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<br>2000 | Abril<br>2001 | Octubre<br>2001 | Junio<br>2002 | Marzo<br>2003 | Marzo<br>2004 | Marzo<br>2005 | Marzo<br>2006 | Marzo<br>2007 |
|-----------|--|-------------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Muestra A | Valor medio<br>( $\mu\text{g/g}$ )           | 346               | 192           | 496             | 29            | 22            | 83            | 48            | 22,3          | 20,4          |
|           | Desv. estándar<br>( $\mu\text{g/g}$ )        | 54                | 34            | 62              | 7             | 4             | 11            | 5             | 3,7           | 2,7           |
|           | Desv. estándar<br>relativa porcentual<br>(%) | 16                | 18            | 12,5            | 23            | 20            | 13            | 11            | 16,7          | 13,2          |
| Muestra B | Valor medio ( $\mu\text{g/g}$ )              | ---               | 50            | 50              | 45            | 220           | 48            | 84            | 60,0          | 39,0          |
|           | Desv. estándar<br>( $\mu\text{g/g}$ )        | ---               | 8             | 16              | 7             | 30            | 7             | 8             | 8,5           | 4,5           |
|           | Desv. estándar<br>relativa porcentual<br>(%) | ---               | 16            | 32              | 16            | 14            | 15            | 10            | 14,2          | 11,5          |
| Muestra C | Valor medio ( $\mu\text{g/g}$ )              | ---               | ---           | ---             | 216           | 9,1           | ---           | 2,5           | ---           | ---           |
|           | Desv. estándar<br>( $\mu\text{g/g}$ )        | ---               | ---           | ---             | 23            | 2             | ---           | 0,7           | ---           | ---           |
|           | Desv. estándar<br>relativa porcentual<br>(%) | ---               | ---           | ---             | 11            | 22            | ---           | 28            | ---           | ---           |

A fin de que pueda observarse más claramente la evolución en el tiempo, en las siguientes tablas se resumen los valores obtenidos en sucesivos ejercicios para muestras de similar concentración.

|           |  | Junio<br>2002 | Marzo<br>2003 | Marzo<br>2006 | Marzo<br>2007 |
|-----------|--|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Muestra A | Valor medio<br>( $\mu\text{g/g}$ )           | 29            | 22            | 22,3          | 20,4          |
|           | Desv. estándar<br>( $\mu\text{g/g}$ )        | 7             | 4             | 3,7           | 2,7           |
|           | Desv. estándar<br>relativa porcentual<br>(%) | 23            | 20            | 16,7          | 13,2          |



|                  |  | <b>Abril<br/>2001</b> | <b>Octubre<br/>2001</b> | <b>Junio<br/>2002</b> | <b>Marzo<br/>2004</b> | <b>Marzo<br/>2005</b> | <b>Marzo<br/>2007</b> |
|------------------|--|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>Muestra B</b> | <b>Valor medio<br/>(<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>    | <b>50</b>             | <b>50</b>               | <b>45</b>             | <b>48</b>             | <b>48</b>             | <b>39,0</b>           |
|                  | <b>Desv. estándar<br/>(<math>\mu\text{g/g}</math>)</b> | <b>8</b>              | <b>16</b>               | <b>7</b>              | <b>7</b>              | <b>5</b>              | <b>4,5</b>            |
|                  | <b>Desv. estándar<br/>relativa porcentual<br/>(%)</b>  | <b>16</b>             | <b>32</b>               | <b>16</b>             | <b>15</b>             | <b>11</b>             | <b>11,5</b>           |

Como puede verse la participación en sucesivos ejercicios tuvo como resultado una mejora en el grado de acuerdo alcanzado por los participantes.

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 del método de ensayo o de las causas de diferencias en los resultados, rogamos nos consulten.



**ANEXO 1**  
**Tablas y gráficos**



**Tabla 1**  
**Datos enviados por los participantes**

| n° lab. | Muestra 1 - PCBs Totales (µg/g) |       |       |       | Muestra 2 - PCBs Totales (µg/g) |       |       |       |
|---------|---------------------------------|-------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|-------|
|         | N°                              | R 1   | R 2   | R 3   | N°                              | R 1   | R 2   | R 3   |
| 1       | 51                              | 42    | 40    | 41    | 52                              | 21    | 20    | 22    |
| 2       | 26                              | 39    | 37,4  | 36,8  | 01                              | 19,5  | 20,1  | 20,3  |
| 3       | 43                              | 33,2  | 33,9  | 33,3  | 04                              | 19    | 20    | 18    |
| 4       | 42                              | 34    | 34    | 33    | 03                              | 24    | 23    | 23    |
| 5       | 49                              | 61,8  | 66,5  | 62,3  | 26                              | 43    | 48,8  | 49,3  |
| 6       | 32                              | 37    | 36    | 37    | 20                              | 34    | 34    | 34    |
| 7       | 31                              | 32,2  | 28,9  | 29,9  | 38                              | 17    | 18,4  | 17,5  |
| 8       | 14                              | 45    | 43    | 43    | 34                              | 26    | 27    | 26    |
| 9       | 27                              | 34,7  | 36,1  | 35,7  | 39                              | 19,2  | 21    | 19,6  |
| 10      | 4                               | 37    | 37    | 38    | 23                              | 19    | 18    | 19    |
| 11      | 25                              | 38    | 41    | 41    | 19                              | 22    | 21    | 23    |
| 12      | 15                              | 37    | 41,4  | 37,7  | 10                              | 25,6  | 25,3  | 27,2  |
| 13      | 10                              | 44,1  | 44,05 | 42,8  | 46                              | 14,4  | 14,6  | 14,1  |
| 14      | 39                              | 39    | 39,7  | 39    | 08                              | 19    | 19,7  | 19,7  |
| 15      | 13                              | 34,46 | 35,33 | 34,43 | 13                              | 18,69 | 18,74 | 18,63 |
| 16      | 41                              | 43,7  | 43,6  | 42,6  | 40                              | 19,9  | 19,4  | 19,2  |
| 17      | 34                              | 46,7  | 46,8  | 47,4  | 32                              | 17,8  | 18    | 18,5  |
| 18      | 29                              | 27    | 27    | 26    | 28                              | 17    | 18    | 17    |
| 19      | 19                              | 40    | 40    | 40    | 24                              | 20    | 20    | 20    |
| 20      | 01                              | 40    | 39    | 37    | 14                              | 20    | 17    | 18    |
| 21      | 47                              | 39    | 41    | 41    | 47                              | 17    | 18    | 19    |
| 22      | 44                              | 38,2  | 38,1  | 38,9  | 16                              | 21,2  | 21    | 21,1  |
| 23      | 21                              | 43    | 43    | 44    | 44                              | 23    | 22    | 24    |
| 24      | 20                              | 38,4  | 38,9  | 38,9  | 35                              | 17,2  | 20,1  | 19,2  |
| 25      | 08                              | 37,4  | 39,4  | 39,2  | 15                              | 25,1  | 25,2  | 26,3  |
| 26      | 28                              | 38,5  | 39,3  | 39,9  | 09                              | 20,2  | 20,1  | 19,6  |
| 27      | 22                              | 41,2  | 41,4  | 41,7  | 29                              | 21,1  | 21,6  | 21,2  |
| 28      | 33                              | 38,3  | 36,4  | 37,5  | 48                              | 18    | 18,2  | 18,4  |
| 29      | 09                              | 36,1  | 35,4  | 33,9  | 42                              | 17    | 15,5  | 15,9  |
| 30      | 23                              | 38,8  | 39,7  | 37,2  | 17                              | 20,4  | 19,5  | 20,7  |
| 31      | 45                              | 39,3  | 39,5  | 38,9  | 51                              | 15,6  | 16,1  | 15,8  |
| 32      | 36                              | 37,0  | 36,9  | 38,0  | 50                              | 20,9  | 20,4  | 21,3  |
| 33      | 12                              | 41,2  | 40,5  | 39,5  | 41                              | 20,3  | 20,9  | 20,9  |
| 34      | 46                              | 40,5  | 41,3  | 41    | 18                              | 26,4  | 25,9  | 25,5  |
| 35      | ni                              | 32,6  | 32,8  | ni    | ni                              | 14,6  | 14,6  | ni    |
| 36      | 07                              | 44    | 47    | 45    | 21                              | 20    | 21    | 21    |
| 38      | 24                              | 38    | 37    | 39    | 5                               | 19    | 19    | 20    |
| 40      | 50                              | 35,6  | 36,3  | 37,8  | 49                              | 21,2  | 22,4  | 23    |
| 41      | 48                              | 54,45 | 50,54 | 51,14 | 02                              | 22,05 | 23,99 | 21,44 |

ni: no informa



**TABLA 2**  
**Condiciones cromatográficas**

| <b>Equipo</b>                       | <b>Inyección</b>                  | <b>Columna</b>                               | <b>T° columna</b>   | <b>Carrier</b> | <b>Detector</b>    |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--|---|----------------|--------------------|
| Shimadzu GC 14B                     | Automática<br>240°C               | Varian 30 m x<br>0.25 mm x<br>0.25 µm        | 200°C (20 min.)<br>20°C/min hasta<br>270°C (10 min)                           | 1.0 ml/min     | ECD<br>300°C       |
| Hewlett<br>Packard 5890             | Autosampler<br>280°C              | SPB 608<br>30 m x 0.5<br>mm x 0.5µm          | 190°C (1 min.)<br>8°C/min hasta<br>290°C (10 min)                             | 49.5<br>cm/seg | ECD<br>320°C       |
| Varian CP<br>3800                   | inyector<br>Varian 1177<br>300°C  | CP Sil 8 CB<br>30 m x 0.25<br>mm x 0.25 µm   | 190°C (1 min.)<br>15°C/min hasta<br>300°C                                     | 2.0 ml/min     | ECD<br>300°C       |
| CG Hewlett<br>Packard 6890<br>Plus  | Inyector<br>automático<br>270°C   | HP 1701<br>30 m x 0.32<br>mm x 0.25 µm       | 150°C 20°C/min<br>hasta 200°C<br>5°C/min hasta<br>270°C (3.5 min.)            | 1,4 ml/min     | ECD<br>320 °C      |
| 6890 Series<br>Agilent              | Automática<br>275°C               | HP 1<br>30 m x 0.53<br>mm x 0.88 µm          | 190°C (1 min.)<br>12°C/min hasta<br>290°C (6 min.)                            | 30 cm/seg      | Micro ECD<br>320°C |
| CG Hewlett<br>Packard 6890          | 240 °C                            | HP 5<br>30 m x 0.53 m                        | 215 °C  | 10 ml/min      | ECD<br>300 °C      |
| HP 5890<br>Serie II                 | HP 7673 A<br>225°C                | HP 5<br>30 m x 0.25<br>mm x 0.25 µm          | 100°C (2 min.)<br>15°C/min hasta<br>160°C<br>6°C/min hasta<br>270°C (11 min.) | 60 cm/seg      | ECD<br>300°C       |
| Hewlett<br>Packard 5890             | Manual<br>280 °C                  | TR 5MS 30 m<br>x 0.32 mm x<br>0.25 µm        | 150°C (2 min)<br>10°C/min hasta<br>280°C (5 min.)                             | --             | ECD<br>380°C       |
| Hewlett<br>Packard 5890<br>Serie II | Automático<br>250°C               | SPB 5<br>15 m x 0.32<br>mm x 0.25 µm         | 140°C a 290°C a<br>14°C/min   | 2 ml/min       | ECD<br>320°C       |
| Shimadzu GC<br>17A                  | Automatica<br>280°C               | Capilar SPB 5<br>30 m x 0.32<br>mm x 0.25 µm | 240°C   | 32 cm/seg      | ECD<br>300°C       |
| Hewlett<br>Packard 5890<br>Serie II | Automatica<br>Splitless<br>260°C  | CP-SIL 8CB                                   | 175°C 3°C/min<br>hasta 280°C (34<br>min)                                      | 15 psi         | ECD<br>280°C       |
| HP 6890                             | Manual<br>300°C                   | HP 5<br>30 m x 0.25<br>mm x 0.25 µm          | 165°C a 280°C a<br>10°C/min   | 1,2 ml/min     | Micro ECD<br>280°C |
| HP 6890                             | Split/Splitles<br>250°C           | HP 5<br>30 m x 0.25<br>mm x 0.25 µm          | 80°C 40°C/min<br>hasta 200°C<br>10°C/min hasta<br>300°C (5 min)               | 1 ml/min       | Micro ECD<br>330°C |
| Agilent 6890<br>A Plus              | Automática<br>Splitless<br>270 °C | HP 5<br>30 m x 0,32                          | 100°C a 7°C/min<br>hasta 280°C (5<br>min)                                     | 1,2 ml/min     | Micro ECD<br>300°C |



**TABLA 2**  
**Condiciones cromatográficas (Continuación)**

| <b>Equipo</b>                         | <b>Inyección</b>                 | <b>Columna</b>  | <b>T° columna</b>   | <b>Carrier</b> | <b>Detector</b>    |
|---------------------------------------|----------------------------------|---|---|----------------|--------------------|
| Shimadzu GC 17                        | Directa<br>300°C                 | Capilar SE 30<br>de 30 m                                | 220°C hasta 300°C   | 33 ml/min      | ECD<br>300°C       |
| Perkin Elmer<br>Auto System           | Split<br>250°C                   | PONA<br>50 m x 0.2 mm                                   | 180°C (2 min.)<br>5°C/min hasta<br>260°C (18 min.)                                    | 50 psi         | ECD<br>380°C       |
| Hewlett<br>Packard 5890<br>Serie II   | Manual<br>210°C                  | PAS 1701<br>25 m x 0.32<br>mm x 0.25µm                  | 205°C   | 2 ml/min       | ECD<br>300°C       |
| CG Agilent<br>6890 Plus               | Automática<br>Split<br>300°C     | HP 5MS<br>30 m x 0.25<br>mm x 0.25 µm                   | 130°C (1 min.)<br>5°C/min hasta<br>280°C (8 min)                                      | 1,5 ml/min     | ECD<br>300°C       |
| CG Agilent<br>6890                    | Splitless<br>Automática<br>250°C | HP 5<br>30 m x 0.32<br>mm                               | 170°C a 260°C   | 3.4 ml/min     | ECD<br>300°C       |
| Hewlett<br>Packard 5890               | Manual<br>250°C                  | HP 5<br>30m x 0.25<br>mm x 0.25 µm                      | 160°C hasta 300°C   | 1 ml/min       | ECD<br>300°C       |
| CG Agilent<br>6890N                   | Automática<br>270°C              | HP 1<br>30 m x 0.53<br>mm x 1.5µm                       | 180°C (1 min)<br>10°C/min hasta<br>225°C (1 min)<br>15°C/min hasta<br>280°C (8 min)   | 9,6 ml/min     | Micro ECD<br>350°C |
| HP 6890                               | 300°C                            | HP 608 30 m x<br>0.53 mm                                | 220°C (3 min)<br>2°C/min hasta<br>290°C (15 min)                                      | 1,7 ml/min     | Micro ECD<br>350°C |
| Perkin Elmer,<br>modelo Clarus<br>500 | Split<br>275°C                   | Elite 1<br>15 m x 0.53<br>mm x 1.5 µm                   | 190°C (1 min.)<br>11°C/min hasta<br>225°C (1 min)<br>17°C/min hasta<br>290°C (5 min.) | 12 ml/min      | ECD<br>400°C       |
| Hewlett<br>Packard 6890               | Split -<br>Manual<br>260°C       | HP 5<br>30 m x 0.25<br>mm x 0.25 µm                     | 240°C   | 1,1 ml/min     | ECD<br>310°C       |
| Hewlett<br>Packard 6890               | Automática<br>HP 7673 A<br>255°C | Chrompack<br>CPSil – 8CB<br>30 m x 0.25<br>mm x 0.25 µm | 100°C (3 min)<br>20°C/min hasta<br>300°C (5 min)                                      | 1 ml/min       | ECD<br>325°C       |
| Varian CP<br>3800                     | Automática<br>250°C              | HP-1701<br>30m x 0.25<br>mm x 0.25 µm                   | 90°C (1 min)<br>30°C/min hasta<br>200°C y a 4°C/min<br>hasta 260°C                    | 1 ml/min       | ECD<br>300°C       |





**TABLA 2**  
**Condiciones cromatográficas (Continuación)**

| <b>Equipo</b>                          | <b>Inyección</b>                    | <b>Columna</b>                                   | <b>T° columna</b>  | <b>Carrier</b> | <b>Detector</b> |
|--|-------------------------------------|--|--|----------------|-----------------|
| Finnigan 9001                          | Directa<br>320°C                    | 3% de SE 30<br>2.5 m x 2 mm                      | 280°C  | 60 ml/min      | ECD<br>320°C    |
| Hewlett<br>Packard 5890<br>Serie II    | Split<br>270°C                      | Megabore VF-<br>1ms<br>15 m x 0.53 mm<br>x 1.5µm | 180°C (1 min.)<br>11°C/min hasta<br>225°C (1 min.)<br>15°C/min hasta<br>280°C (5 min)  | 20 ml/min      | ECD<br>310°C    |
| CG Hewlett<br>Packard 5890<br>Serie II | Manual con<br>microjeringa<br>280°C | Capilar ULTRA<br>2<br>50 m x 0.32 mm             | 250 °C   | 4 ml/min       | ECD<br>300°C    |
| Hewlett<br>Packard 6890                | Splitless<br>automático<br>300°C    | HP 1<br>30 m x 0.23 mm<br>x 0.25µm               | 80°C (1 min.)<br>30°C/min hasta<br>200°C<br>6°C/min hasta<br>270°C (1,3 min.)          | 2 ml/min       | ECD<br>300°C    |
| Hewlett<br>Packard 6890<br>Plus        | Manual<br>275°C                     | FACTOR FOUR<br>15 m x 0.53 mm<br>x 1.5 µm        | 190°C (1 min.)<br>11°C/min hasta<br>225°C (1 min.)<br>17°C/min hasta<br>290°C (2 min.) | 8 ml/min       | ECD<br>320°C    |
| Hewlett<br>Packard 5890<br>– Serie II  | Split<br>260°C                      | HP 1<br>30 m x 0.32 µm                           | 120°C (1 min.)<br>30°C/min hasta<br>180°C (2 min.)<br>10°C/min hasta<br>290°C          | 10 ml/min      | ECD<br>300°C    |
| Hewlett<br>Packard 5890<br>Serie II    | Automática<br>Splitless<br>220°C    | Capilar ZB 5<br>30 m x 0.32 mm<br>x 0.5µm        | 180°C (2 min.)<br>6°C/min hasta<br>250°C (10 min)                                      | 6 ml/min       | ECD<br>290°C    |
| Perkin Elmer<br>Clarus 500             | Splitless<br>automático<br>240°C    | HP 1<br>15 m x 0.53 µm                           | 150°C (1 min.)<br>8°C/min hasta<br>300°C (6 min)                                       | 32,5 cm/seg    | ECD<br>380°C    |
| Hewlett<br>Packard 5890                | Automático<br>240°C                 | Empacada (1%<br>DC 200 +<br>3%QFI) + 3%<br>XE-60 | 190 °C   | 43 ml/min      | ECD<br>310°C    |
| Perkin Elmer<br>Clarus 500             | Splitless<br>automático<br>300°C    | Capilar PE<br>30m x 0.25 mm<br>x 0.25 µ          | 150°C ,15°C/min<br>hasta 200°C y<br>8°C/min hasta<br>280°C                             | 8 ml/min       | ECD<br>375°C    |



**Tabla 3**  
**Datos complementarios**

| n° lab | PCBs Totales (µg/g) |             | Cuantificación                                | Pretratamiento           | Patrones     |
|--------|---------------------|-------------|---|--------------------------|--------------|
|        | V. medio M1         | V. medio M2 |   |                          |              |
| 1      | 41,0                | 21,0        | Área total                                    | Ác. sulfúrico            | Accustandad  |
| 2      | 37,7                | 20,0        | Envolvente                                    | Ác. sulfúrico            | NIST         |
| 3      | 33,5                | 19,0        | Relación Área/Altura de picos característicos | Florisil - Ác. sulfúrico | Accustandad  |
| 4      | 33,7                | 23,3        | No aclara                                     | Ác. sulfúrico            | Supelco      |
| 5      | 63,5                | 47,0        | Área de picos característicos                 | Ác. sulfúrico            | Accustandad  |
| 6      | 36,7                | 34,0        | Área de picos característicos                 | Ác. sulfúrico            | Accustandad  |
| 7      | 30,3                | 17,6        | No aclara                                     | Ác. sulfúrico            | Accustandad  |
| 8      | 43,7                | 26,3        | Picos característicos                         | Ác. sulfúrico            | Accustandad  |
| 9      | 35,5                | 19,9        | Estándar Externo. Picos característicos       | Ác. sulfúrico            | Supelco      |
| 10     | 37,3                | 18,7        | Área de picos característicos                 | Florisil - Ác. sulfúrico | Accustandad  |
| 11     | 40,0                | 22,0        | Picos característicos                         | Ác. sulfúrico            | Supelco      |
| 12     | 38,7                | 26,0        | Área total                                    | Ác. sulfúrico            | Supelco      |
| 13     | 43,7                | 14,4        | Estándar Externo. Envolvente de areas         | Ác. sulfúrico            | Accustandad  |
| 14     | 39,2                | 19,5        | Picos característicos                         | Ác. sulfúrico            | Accustandad  |
| 15     | 34,7                | 18,7        | Área de picos característicos                 | Ác. sulfúrico            | Accustandad  |
| 16     | 43,3                | 19,5        | Área total                                    | Florisil - Ác. sulfúrico | Accustandad  |
| 17     | 47,0                | 18,1        | Estándar Externo. Picos característicos       | Florisil - Ác. sulfúrico | Accustandad  |
| 18     | 26,7                | 17,3        | Envolvente                                    | Cartucho Bond Elut       | Accustandad  |
| 19     | 40,0                | 20,0        | Picos característicos                         | Florisil - Ác. sulfúrico | Accustandad  |
| 20     | 38,7                | 18,3        | Picos característicos                         | Ác. sulfúrico            | Chem Service |
| 21     | 40,3                | 18,0        | Área total                                    | Florisil - Ác. sulfúrico | Supelco      |
| 22     | 38,4                | 21,1        | Área de picos característicos                 | Ác. sulfúrico            | Accustandad  |
| 23     | 43,3                | 23,0        | Envolvente de alturas                         | Ác. sulfúrico            | Accustandad  |
| 24     | 38,7                | 18,8        | Área de picos característicos                 | Florisil                 | Accustandad  |
| 25     | 38,7                | 25,5        | Área de picos característicos                 | Ác. sulfúrico            | Supelco      |
| 26     | 39,2                | 20,0        | Área total                                    | Ác. sulfúrico            | NIST         |
| 27     | 41,4                | 21,3        | Área total                                    | Florisil                 | Accustandad  |
| 28     | 37,4                | 18,2        | Área total                                    | Florisil                 | Accustandad  |
| 29     | 35,1                | 16,1        | Envolvente                                    | Ác. sulfúrico            | Accustandad  |
| 30     | 38,6                | 20,2        | Área total                                    | Ác. sulfúrico            | Accustandad  |
| 31     | 39,2                | 15,9        | Área de picos característicos                 | Florisil                 | Accustandad  |
| 32     | 37,3                | 20,9        | No aclara                                     | No aclara                | No aclara    |
| 33     | 40,4                | 20,7        | No aclara                                     | Florisil - Ác. sulfúrico | No aclara    |
| 34     | 40,9                | 25,9        | Área de picos característicos                 | Florisil                 | Accustandad  |
| 35     | 32,7                | 14,6        | Área de picos característicos                 | No aclara                | Accustandad  |
| 36     | 45,3                | 20,7        | Área de picos característicos                 | Florisil                 | Accustandad  |
| 38     | 38,0                | 19,3        | Estándar Externo                              | Florisil                 | Accustandad  |
| 40     | 36,6                | 22,2        | Área de picos característicos                 | Ác. sulfúrico            | No aclara    |
| 41     | 52,0                | 22,5        | Área de picos característicos                 | Florisil                 | Chem Service |



**Tabla 4**  
**Resultados luego del tratamiento estadístico**

| n° lab. | Muestra 1 - PCBs Totales (µg/g) |       |       |    | Muestra 2 - PCBs Totales (µg/g) |       |       |    |
|---------|---------------------------------|-------|-------|----|---------------------------------|-------|-------|----|
|         | R 1                             | R 2   | R 3   | T  | R 1                             | R 2   | R 3   | T  |
| 1       | 42                              | 40    | 41    |    | 21                              | 20    | 22    |    |
| 2       | 39                              | 37,4  | 36,8  |    | 19,5                            | 20,1  | 20,3  |    |
| 3       | 33,2                            | 33,9  | 33,3  |    | 19                              | 20    | 18    |    |
| 4       | 34                              | 34    | 33    |    | 24                              | 23    | 23    |    |
| 5       | 61,8                            | 66,5  | 62,3  | G  | 43                              | 48,8  | 49,3  | I  |
| 6       | 37                              | 36    | 37    |    | 34                              | 34    | 34    | G  |
| 7       | 32,2                            | 28,9  | 29,9  |    | 17                              | 18,4  | 17,5  |    |
| 8       | 45                              | 43    | 43    |    | 26                              | 27    | 26    |    |
| 9       | 34,7                            | 36,1  | 35,7  |    | 19,2                            | 21    | 19,6  |    |
| 10      | 37                              | 37    | 38    |    | 19                              | 18    | 19    |    |
| 11      | 38                              | 41    | 41    |    | 22                              | 21    | 23    |    |
| 12      | 37                              | 41,4  | 37,7  |    | 25,6                            | 25,3  | 27,2  |    |
| 13      | 44,1                            | 44,05 | 42,8  |    | 14,4                            | 14,6  | 14,1  |    |
| 14      | 39                              | 39,7  | 39    |    | 19                              | 19,7  | 19,7  |    |
| 15      | 34,46                           | 35,33 | 34,43 |    | 18,69                           | 18,74 | 18,63 |    |
| 16      | 43,7                            | 43,6  | 42,6  |    | 19,9                            | 19,4  | 19,2  |    |
| 17      | 46,7                            | 46,8  | 47,4  |    | 17,8                            | 18    | 18,5  |    |
| 18      | 27                              | 27    | 26    |    | 17                              | 18    | 17    |    |
| 19      | 40                              | 40    | 40    |    | 20                              | 20    | 20    |    |
| 20      | 40                              | 39    | 37    |    | 20                              | 17    | 18    |    |
| 21      | 39                              | 41    | 41    |    | 17                              | 18    | 19    |    |
| 22      | 38,2                            | 38,1  | 38,9  |    | 21,2                            | 21    | 21,1  |    |
| 23      | 43                              | 43    | 44    |    | 23                              | 22    | 24    |    |
| 24      | 38,4                            | 38,9  | 38,9  |    | 17,2                            | 20,1  | 19,2  |    |
| 25      | 37,4                            | 39,4  | 39,2  |    | 25,1                            | 25,2  | 26,3  |    |
| 26      | 38,5                            | 39,3  | 39,9  |    | 20,2                            | 20,1  | 19,6  |    |
| 27      | 41,2                            | 41,4  | 41,7  |    | 21,1                            | 21,6  | 21,2  |    |
| 28      | 38,3                            | 36,4  | 37,5  |    | 18                              | 18,2  | 18,4  |    |
| 29      | 36,1                            | 35,4  | 33,9  |    | 17                              | 15,5  | 15,9  |    |
| 30      | 38,8                            | 39,7  | 37,2  |    | 20,4                            | 19,5  | 20,7  |    |
| 31      | 39,3                            | 39,5  | 38,9  |    | 15,6                            | 16,1  | 15,,8 |    |
| 32      | 37,0                            | 36,9  | 38,0  |    | 20,9                            | 20,4  | 21,3  |    |
| 33      | 41,2                            | 40,5  | 39,5  |    | 20,3                            | 20,9  | 20,9  |    |
| 34      | 40,5                            | 41,3  | 41    |    | 26,4                            | 25,9  | 25,5  |    |
| 35      | 32,6                            | 32,8  | ni    | <3 | 14,6                            | 14,6  | ni    | <3 |
| 36      | 44                              | 47    | 45    |    | 20                              | 21    | 21    |    |
| 38      | 38                              | 37    | 39    |    | 19                              | 19    | 20    |    |
| 40      | 35,6                            | 36,3  | 37,8  |    | 21,2                            | 22,4  | 23    |    |
| 41      | 54,45                           | 50,54 | 51,14 |    | 22,05                           | 23,99 | 21,44 |    |

ni: no informa

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 5**  
**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      | 41,0            | 5,1                   | 2,5                | 21,0            | 2,9                   | 20,7               |
| 2      | 37,7            | -3,2                  | -5,7               | 20,0            | -2,1                  | 14,8               |
| 3      | 33,5            | -14,2                 | -16,3              | 19,0            | -6,9                  | 9,2                |
| 4      | 33,7            | -13,7                 | -15,8              | 23,3            | 14,4                  | 34,1               |
| 5      | 63,5            | 62,9                  | 58,8               | 47,0            | 130,6                 | 170,3              |
| 6      | 36,7            | -6,0                  | -8,3               | 34,0            | 66,7                  | 95,4               |
| 7      | 30,3            | -22,2                 | -24,2              | 17,6            | -13,6                 | 1,3                |
| 8      | 43,7            | 12,0                  | 9,2                | 26,3            | 29,1                  | 51,3               |
| 9      | 35,5            | -9,0                  | -11,3              | 19,9            | -2,3                  | 14,6               |
| 10     | 37,3            | -4,3                  | -6,7               | 18,7            | -8,5                  | 7,3                |
| 11     | 40,0            | 2,6                   | 0,0                | 22,0            | 7,8                   | 26,4               |
| 12     | 38,7            | -0,8                  | -3,2               | 26,0            | 27,6                  | 49,6               |
| 13     | 43,7            | 11,9                  | 9,1                | 14,4            | -29,6                 | -17,4              |
| 14     | 39,2            | 0,6                   | -1,9               | 19,5            | -4,6                  | 11,9               |
| 15     | 34,7            | -10,9                 | -13,2              | 18,7            | -8,4                  | 7,4                |
| 16     | 43,3            | 11,0                  | 8,3                | 19,5            | -4,4                  | 12,1               |
| 17     | 47,0            | 20,4                  | 17,4               | 18,1            | -11,3                 | 4,0                |
| 18     | 26,7            | -31,6                 | -33,3              | 17,3            | -15,0                 | -0,4               |
| 19     | 40,0            | 2,6                   | 0,0                | 20,0            | -2,0                  | 14,9               |
| 20     | 38,7            | -0,9                  | -3,3               | 18,3            | -10,1                 | 5,4                |
| 21     | 40,3            | 3,4                   | 0,8                | 18,0            | -11,8                 | 3,4                |
| 22     | 38,4            | -1,5                  | -4,0               | 21,1            | 3,4                   | 21,3               |
| 23     | 43,3            | 11,1                  | 8,3                | 23,0            | 12,7                  | 32,2               |
| 24     | 38,7            | -0,7                  | -3,2               | 18,8            | -7,7                  | 8,2                |
| 25     | 38,7            | -0,9                  | -3,3               | 25,5            | 25,2                  | 46,7               |
| 26     | 39,2            | 0,6                   | -1,9               | 20,0            | -2,1                  | 14,8               |
| 27     | 41,4            | 6,2                   | 3,6                | 21,3            | 4,4                   | 22,4               |
| 28     | 37,4            | -4,1                  | -6,5               | 18,2            | -10,8                 | 4,6                |
| 29     | 35,1            | -9,9                  | -12,2              | 16,1            | -20,9                 | -7,3               |
| 30     | 38,6            | -1,1                  | -3,6               | 20,2            | -1,0                  | 16,1               |
| 31     | 39,2            | 0,6                   | -1,9               | 15,9            | -22,3                 | -8,9               |
| 32     | 37,3            | -4,4                  | -6,7               | 20,9            | 2,3                   | 19,9               |
| 33     | 40,4            | 3,6                   | 1,0                | 20,7            | 1,5                   | 19,0               |
| 34     | 40,9            | 5,0                   | 2,3                | 25,9            | 27,1                  | 49,0               |
| 35     | 32,7            | -16,2                 | -18,3              | 14,6            | -28,4                 | -16,1              |
| 36     | 45,3            | 16,2                  | 13,3               | 20,7            | 1,3                   | 18,8               |
| 38     | 38,0            | -2,6                  | -5,0               | 19,3            | -5,2                  | 11,1               |
| 40     | 36,6            | -6,2                  | -8,6               | 22,2            | 8,8                   | 27,6               |
| 41     | 52,0            | 33,4                  | 30,1               | 22,5            | 10,3                  | 29,3               |



Gráfico 1

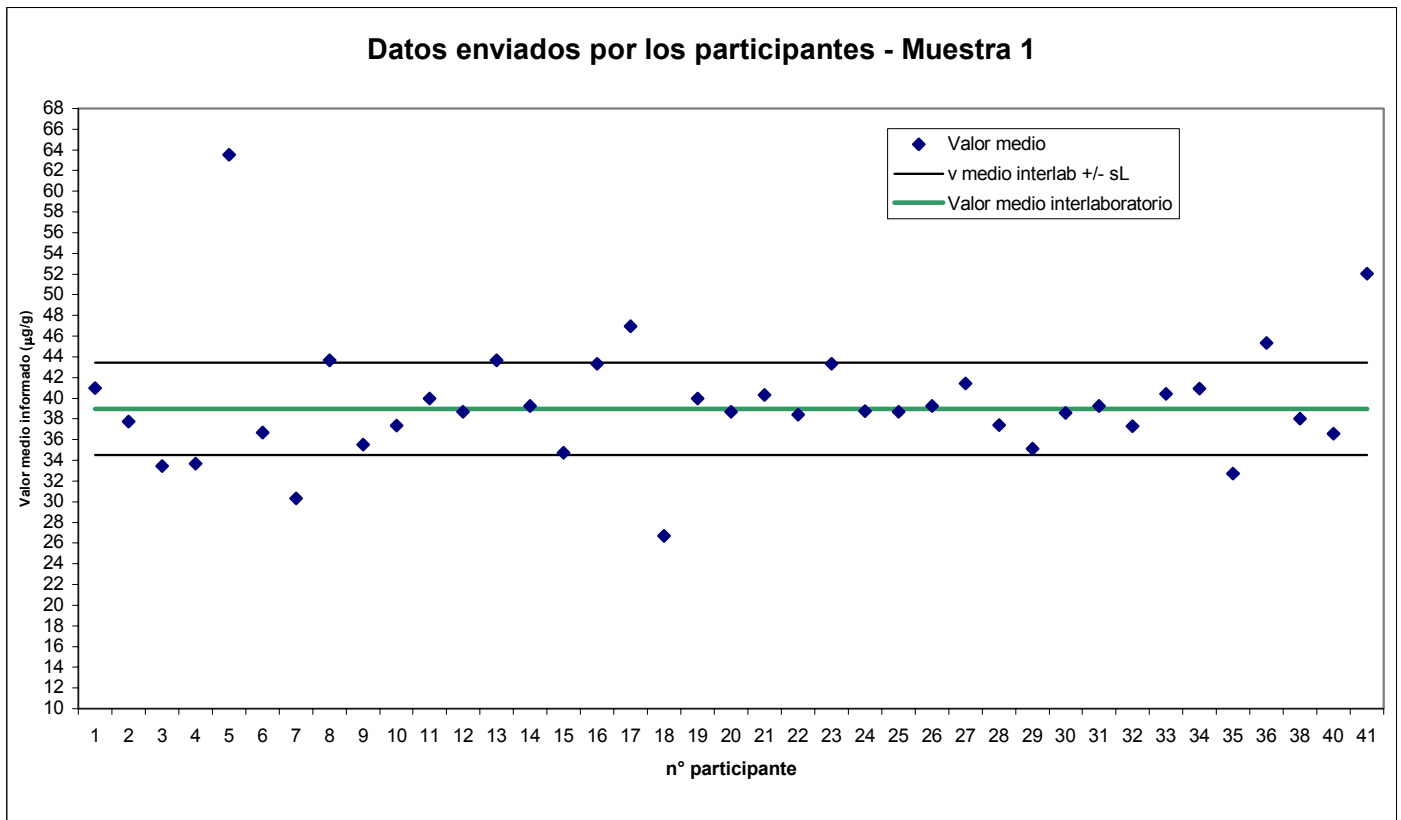


Gráfico 2

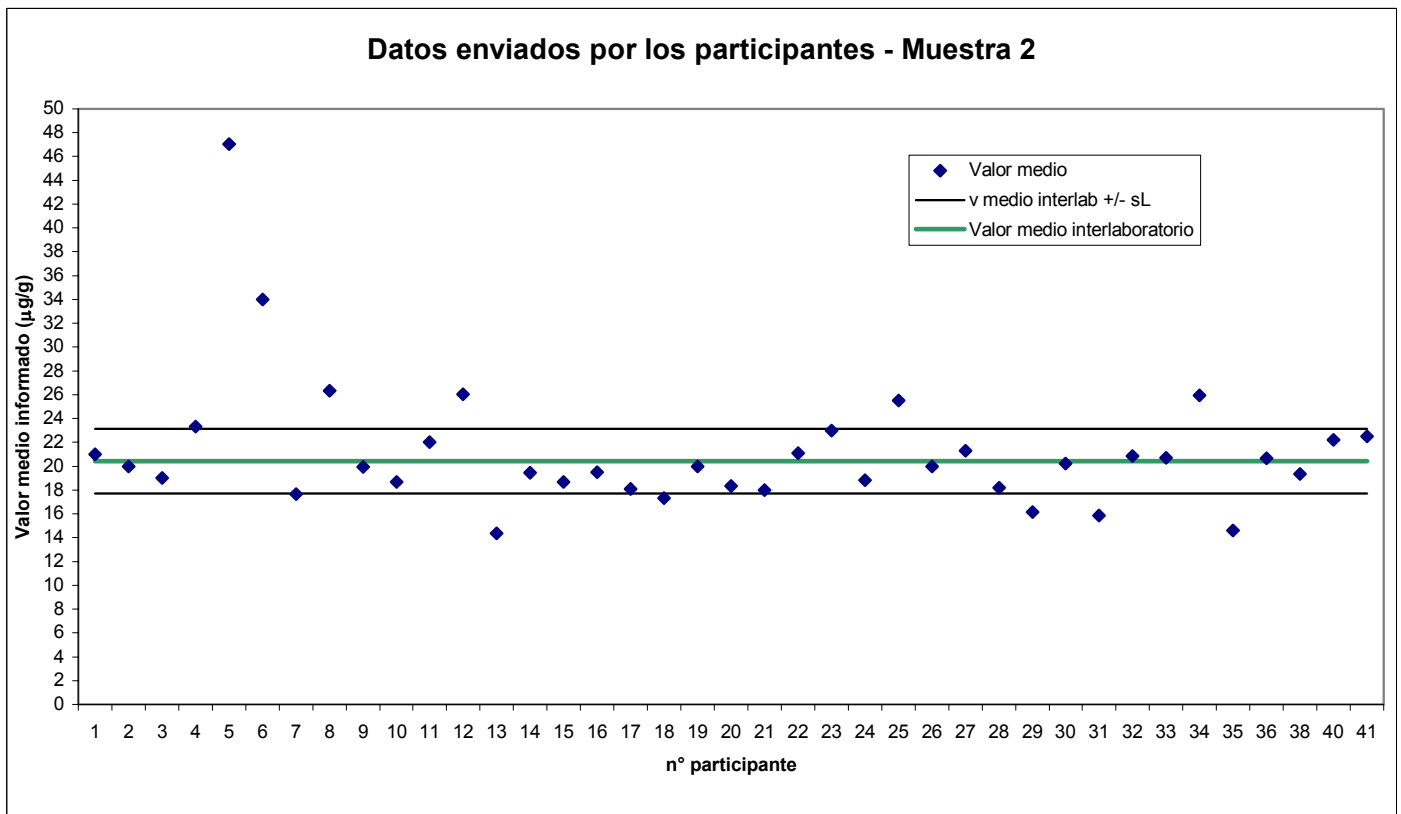




Gráfico 3

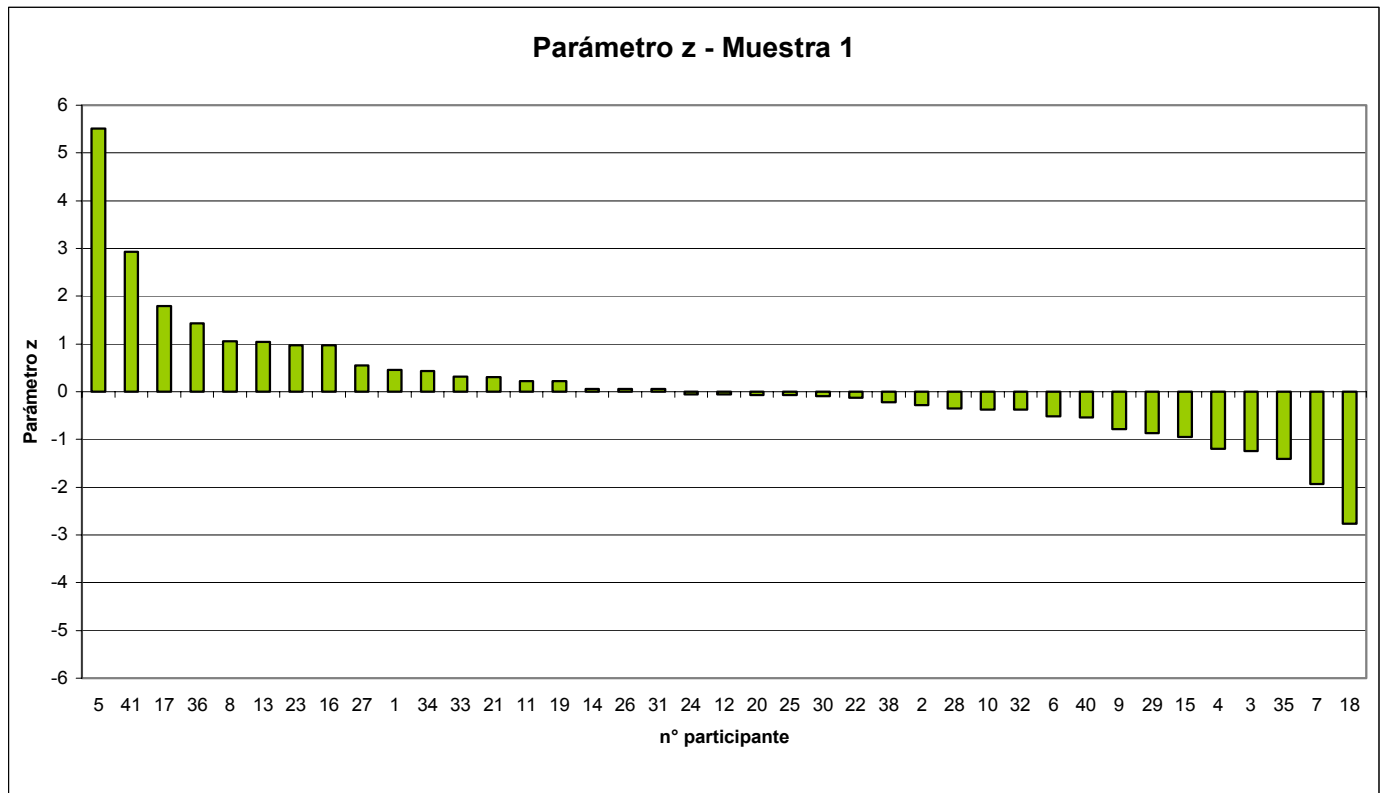
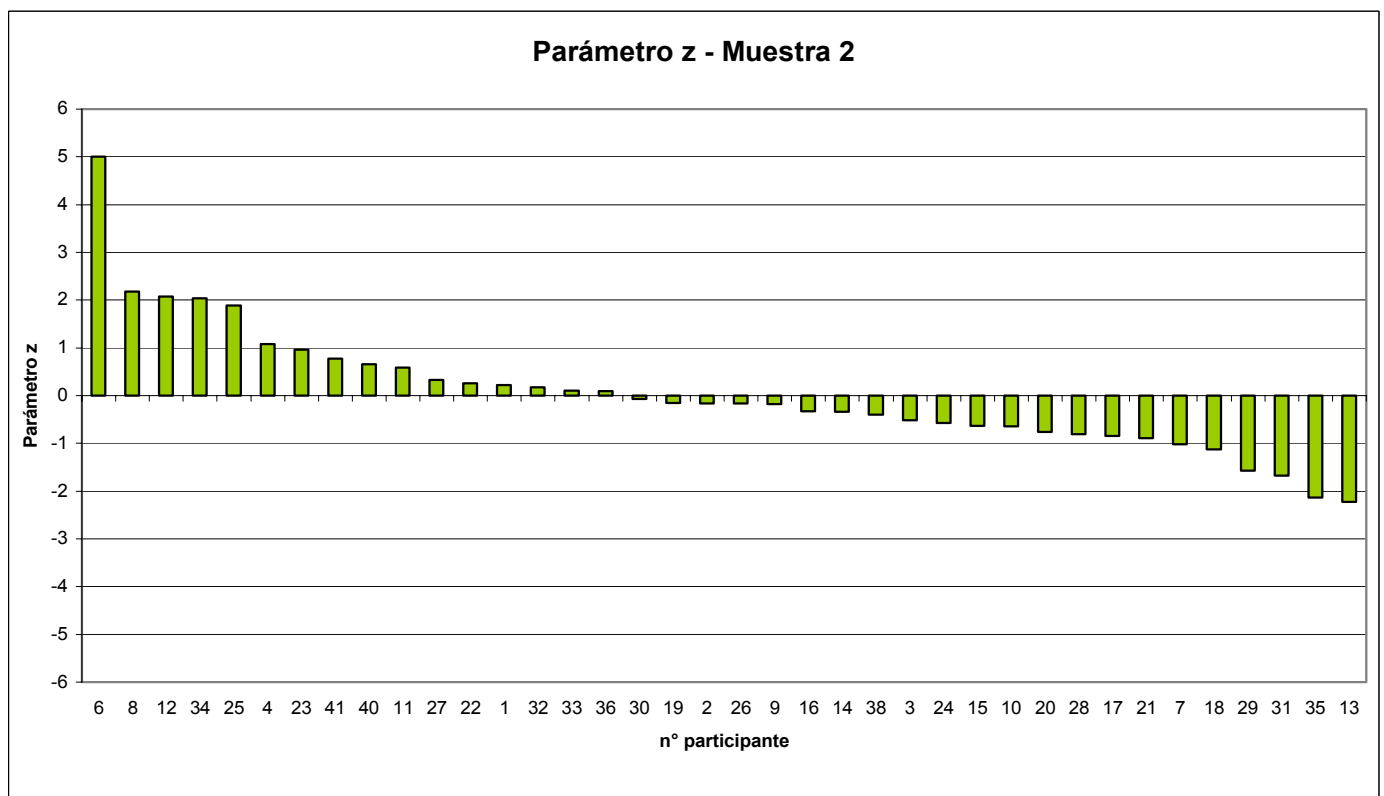


Gráfico 4



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

| n° part. | z   |
|----------|-----|
| 5        | 9,8 |

## 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.

**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 =  $(\sum x_i) / n$

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

% de desviación respecto del valor medio =  $[(x_i - \bar{x}) / \bar{x}] 100$

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

### Definición del parámetro $z$

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuan apartado está ese dato del valor asignado o del valor de la referencia, es decir:  $x_i - \text{val. ref.}$  ( 5 ).

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

El valor de la desviación estándar que se utiliza puede ser fijado a priori por acuerdo de los participantes basándose en expectativas de desempeño. También puede ser estimado a partir de los resultados del interlaboratorio luego de eliminar los datos discordantes o fijarlo en base a métodos robustos para cada combinación de analito, material y ejercicio.

Cuando puede considerarse que un sistema analítico "se comporta bien",  $z$  debiera presentar prácticamente una distribución normal, con un valor medio de cero y una desviación estándar unitaria. En estas condiciones, un valor de  $|z| > 3$  sería muy raro de encontrar en tal sistema e indica un resultado no satisfactorio, mientras que la mayoría de los resultados debieran tener valores tales que  $|z| < 2$ .

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

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





## Prueba de Grubbs

Para calcular la estadística del test de Grubbs simple, se calcula el promedio para cada laboratorio (por lo menos de tres datos) y luego la desviación estándar de esos L promedios (designada como la s original). Se calcula la desviación estándar del conjunto de los promedios luego de haber eliminado el promedio más alto ( $s_a$ ) y lo mismo luego de haber eliminado el promedio más bajo ( $s_b$ ).

Entonces se calcula la disminución porcentual en la desviación estándar como sigue:

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

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 13528 (Draft 2002). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. ISO/IEC Guide 43 (1997). 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.
4. ASTM E 691 - 79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
5. Protocol for the design, conduct and interpretation of method - performance studies. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331 - 343 (1995).
6. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories.  
Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123 - 2144 (1993).  
Pure & Appl. Chem., Vol. 78, 1, 145 - 196 (2006).
7. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eurachem, Second edition (2000).
8. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland 1993.
9. ASTM D 4059 – 00. Standard Test Method for Analysis of Polychlorinated Biphenyls in Insulating Liquids by Gas Chromatography.