



INTI

**Instituto
Nacional
de Tecnología
Industrial**

SAI

**Servicio Argentino
de Interlaboratorios**

INFORME FINAL

ENSAYO INTERLABORATORIO

“Determinación de PCB’s en aceite de transformadores”

Marzo 2008

LISTA DE PARTICIPANTES**ABS Corp.**

Monte 6048
Ciudad de Buenos Aires

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

CONTROL LAB

Canadá 287
Bahía Blanca, Buenos Aires

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

Ayolas y Rondeau
Mar del Plata, Buenos Aires

CORPLAB Latinoamérica S.A.

Casella Piñero 354
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.

Castelli 1761
Lomas de Zamora, Buenos Aires

INTI Carnes

Parque Tecnológico Miguelete
San Martín, Buenos Aires

INTI Contaminantes Orgánicos

Parque Tecnológico Miguelete
San Martín, Buenos Aires

Juan Minetti S.A.

Planta Puesto Viejo S/N
Puesto Viejo, Jujuy

KIOSHI S.A.

Montes de Oca 571
Avellaneda, Buenos Aires

KIOSHI S.A.

Laboratorio móvil

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

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

**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 - 6º piso
Santa Fe

ÍNDICE

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

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 nueve 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 dos muestras conteniendo diferentes concentraciones de los Aroclors 1242, 1254 y 1260.

Las muestras fueron preparadas por dilución de muestras reales donadas por uno de los participantes. Solo se conocía su concentración aproximada.

Se diluyeron 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 de 10 cm³ de capacidad y boca ancha con tapón de goma y precinto de aluminio.

Se numeraron las muestras de acuerdo con la secuencia de llenado a fin de poder descartar posibles fallas inadvertidas de homogeneidad entre los viales. Por este motivo se solicitó consignar el número de muestra en el informe.

2.2 Valores nominales

De acuerdo con lo descrito previamente, no puede asignarse a priori un valor de referencia para estas muestras.

En este caso se utilizó como valor de referencia el valor medio interlaboratorio obtenido a partir de los datos estadísticamente aceptables, los cuales fueron seleccionados aplicando el procedimiento estadístico descrito en el ítem 4.

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.

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:

	Valor medio interlab. ($\mu\text{g/g}$)	Desviación estándar interlab. (s_L)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (S_L relativa %)
Muestra 1	21,7	5,0	22,9
Muestra 2	24,2	9,0	37,2

Como puede observarse, en esta oportunidad para la muestra 2 se obtuvo una dispersión de resultados mucho más alta que lo habitual.

Por este motivo se volvieron a realizar algunos ensayos para confirmar la homogeneidad de esta muestra, aumentando la cantidad de muestras analizadas e involucrando a diferentes laboratorios.

Se entregaron cuatro muestras sobrantes del mismo lote a dos laboratorios participantes que habían tenido participación satisfactoria en todos los ejercicios realizados hasta la fecha. En esta oportunidad habían informado valores muy diferentes para la muestra 2. Estos laboratorios volvieron a obtener con las nuevas muestras el mismo valor medio que habían informado para la muestra 2 original, con valores de repetibilidad aceptables.

Estos resultados confirmaron que la muestra era homogénea, por lo que la dispersión debe atribuirse a otras causas.

Esta muestra está compuesta principalmente por el Aroclor 1242 cuyos picos aparecen en una zona del cromatograma en la que aparecen muchos otros picos correspondientes a impurezas. Esto dificulta la elección de los picos de interés pudiendo generar diferencias en el valor del área encontrada para el analito. También tendrá mucha influencia la resolución de la columna utilizada y el tratamiento previo de la muestra.

Dadas estas discrepancias se decidió no tener en cuenta los resultados de esta muestra para la evaluación de los laboratorios.

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 promedios 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

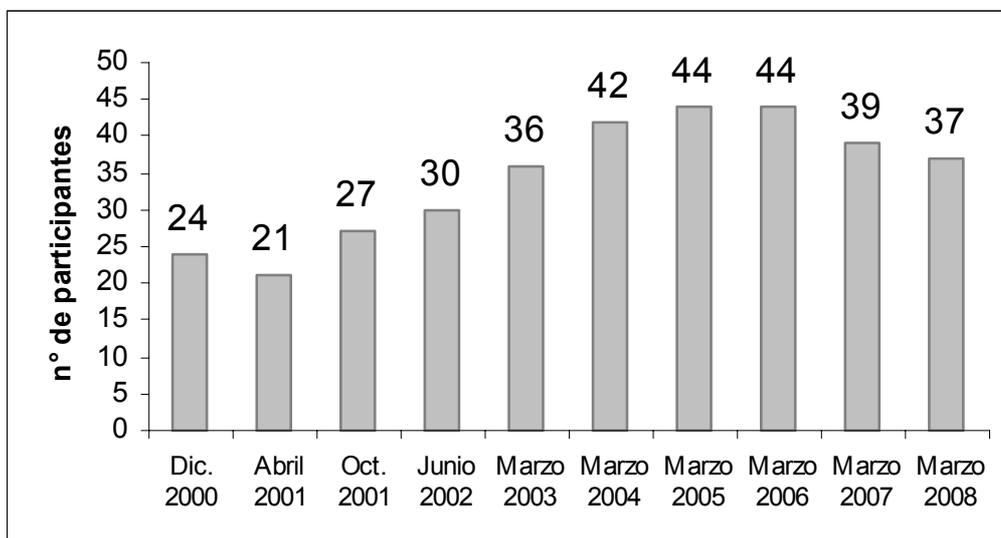
6. COMENTARIOS

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$
Muestra 1	34	2	1

Como se detalló en el ítem 4, para la Muestra 2 se observó una gran dispersión de resultados por lo que no fue tomada en cuenta para la evaluación.

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
Marzo 2008	92

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.

Marca de material de referencia utilizado	Cantidad de laboratorios	Promedio MUESTRA 1	Promedio MUESTRA 2
AccuStandar	23	22,4	26,2
Supelco	8	18,2	20,8
ChemService	2	35,5	25,4
NIST	2	23,3	24,3

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

No se observan diferencias significativas en los resultados obtenidos teniendo en cuenta la cantidad de datos analizados en cada caso.

6.1.2. Método de cuantificación

Método de cuantificación utilizado	Cantidad de laboratorios	Promedio MUESTRA 1	Promedio MUESTRA 2
Área de picos seleccionados	20	21,0	26,2
Área total (envolvente)	4	21,4	23,4

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.

Tipo de pretratamiento efectuado	Cantidad de laboratorios	Promedio MUESTRA 1	Promedio MUESTRA 2
Acido sulfúrico	19	23,4	27,2
Florisil	10	21,5	23,5
Acido sulfúrico + Florisil	4	22,6	20,7

Las diferencias obtenidas no son significativas.

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 2000	Abril 2001	Octubre 2001	Junio 2002	Marzo 2003
Muestra A	Valor medio (µg/g)	346	192	496	29	22
	Desv. estándar (µg/g)	54	34	62	7	4
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	16	18	12,5	23	20
Muestra B	Valor medio (µg/g)	---	50	50	45	220
	Desv. Estándar (µg/g)	---	8	16	7	30
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	---	16	32	16	14
Muestra C	Valor medio (µg/g)	---	---	---	216	9,1
	Desv. estándar (µg/g)	---	---	---	23	2
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	---	---	---	11	22

		Marzo 2004	Marzo 2005	Marzo 2006	Marzo 2007	Marzo 2008
Muestra A	Valor medio (µg/g)	83	48	22,3	20,4	21,7
	Desv. estándar (µg/g)	11	5	3,7	2,7	5,0
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	13	11	16,7	13,2	22,9
Muestra B	Valor medio (µg/g)	48	84	60,0	39,0	24,2
	Desv. estándar (µg/g)	7	8	8,5	4,5	9,0
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	15	10	14,2	11,5	37,2
Muestra C	Valor medio (µg/g)	---	2,5	---	---	---
	Desv. estándar (µg/g)	---	0,7	---	---	---
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	---	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 2002	Marzo 2003	Marzo 2006	Marzo 2007	Marzo 2008	
Muestra A	Valor medio ($\mu\text{g/g}$)	29	22	22,3	20,4	21,7	24,2
	Desv. estándar ($\mu\text{g/g}$)	7	4	3,7	2,7	5,0	9,0
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	23	20	16,7	13,2	22,9	37,2

Como puede verse en este último ejercicio hubo un retroceso en el grado de acuerdo alcanzado por los participantes para la muestra 2 que pudo deberse a lo ya discutido.

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	15	24,5	25,1	24,6	30	30,8	31,8	31,1
2	10	24,9	26,2	28,2	33	42,5	44,0	44,6
3	19	23,9	24,0	24,0	5	22,3	22,5	22,4
4	03	20,14	20,03	19,43	22	26,20	26,71	26,57
5	02	22,0	23,4	23,6	27	24,5	26,0	24,7
6	45	18,6	18,9	19,0	48	21,4	21,9	22,2
7	25	25,6	26,4	27,7	35	21,7	19	19,2
8	26	24,4	24,6	25,8	11	20,3	19,9	21
9	27	15,7	15,6	15,4	01	28,1	28,4	26,5
10	06	15,8	15,9	16,2	26	29,6	30,1	30,4
11	46	19	19	18	14	16	17	16
12	37	23,9	23,7	22,2	23	21,2	20,7	19,6
13	04	25,3	23,9	28,2	28	45,5	40,9	43,7
14	23	19,1	17,9	18,0	17	22,5	23,2	21,1
15	30	21,5	20,7	20,5	07	20,9	20,6	20,8
16	05	21,0	23,1	21,1	41	30,2	33,0	29,5
17	38	24,7	27,3	28,7	18	41,4	44,6	45,6
18	ni	24,5	26,6	25,4	ni	16,2	16,1	16,0
19	42	22,9	23,7	23,9	49	21,2	20,8	20,9
20	14	22,3	21,8	23,1	50	34,7	35,1	34,3
21	49	21,0	19,2	21,1	44	22,0	24,1	22,4
22	35	22	23	23	25	23	21	22
23	47	22,9	24,3	23,5	06	27,9	28,8	28,9
24	18	9	10	10	31	14	15	14
25	39	17	17	18	39	16	17	18
26	08	26,1	27,5	25,7	36	20,0	21,0	20,9
27	01	32	31	32	24	32	33	33
28	A	19	18,8	19,2	B	5,7	6	5,9
29	40	45,06	43,82	44,83	47	31,41	28,53	30,83
32	32	22,0	22,3	21,3	19	22,5	24,5	20,0
34	07	25,5	24,6	23,1	02	36,0	35,1	41,3
35	28	19,6	19,7	20,2	10	30,5	31,0	32,3
36	24	24,5	22,7	23,6	3	23,3	23,5	23,7
37	36	19,4	19,5	19,4	20	25,8	26,2	26,0
38	ni	31,1	29,3	32,0	ni	21,4	20,0	18,8
39	48	11,3	13,3	11,5	34	9,4	9,8	9,3
40	44	9,63	10,00	10,68	12	5,04	5,40	5,61

ni: no informa



TABLA 2
Condiciones cromatográficas

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
Hewlett Packard 5890	Split/Splitless 240°C	DB-5 30 m x 0.53 mm x 1.5µm	Programada	4 ml/seg	ECD 350°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.)	30 cm/seg	Micro ECD 320°C
CG Hewlett Packard 6890	Manual 240 °C	HP 5 30 m x 0.53 m	215 °C	10 ml/min	ECD 300 °C
Hewlett Packard 6890	Splitless a 280°C	HP-5	100 °C 20°C/min Hasta 300°C (4 min)	1 ml/min	ECD 320°C
Hewlett Packard 5890	Manual 280 °C	TR 5MS 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	150°C (2 min) 10°C/min hasta 280°C (5 min.)		ECD 380°C
Hewlett Packard 5890 Serie II	Automático 250°C	SPB 5 15 m x 0.32 mm x 0.25 µm	140°C (2 min) a 14°C/min 290°C (1 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	100°C (1 min) 3°C/min hasta 250°C (9 min)	15 psi	ECD 280°C
HP 6890	Manual 300°C	HP 5 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	140°C 5 min hasta 200° C 8°C/min hasta 280°C	24.57 ml/min	Micro ECD 300°C
HP 6890	Split/Splitless 250°C	HP 5- MS 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	80°C 30°C/min hasta 200°C 6°C/min hasta 300°C Final: 20.67 min	60ml/min	Micro ECD 330°C
Agilent 6890 A Plus	Automática Split 270 °C	DB 5 50 m x 0.25 mm D.I	100°C a 280°C	1,2 ml/min	Micro ECD 300°C
Shimadzu GC 17	Directa 300°C	Capilar SPB-5 de 30 m	220°C hasta 300°C	33 ml/min	ECD ⁶³ Ni 300°C
Perkin Elmer Auto System	Split 250°C	PONA 50 m x 0.2 mm	180°C (2 min.) 5°C/min hasta 280°C (25 min.)	50 psi	ECD 380°C



TABLA 2
Condiciones cromatográficas (Continuación)

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
Hewlett Packard 5890 Serie II	Manual 210°C	PAS 1701 25 m x 0.32 mm x 0.25 µm	205°C	2 ml/min	ECD 300°C
CG Agilent 6890 N	Splitless 250°C	HP 5 30 m x 0.32 mm x 0,25 µm	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
Varian Saturn 2000	Manual Inyector 1079 a 300° C	CP-Sil 8 CB 50 m x 0.25 mm ID 0.25 µm	120° C (1 min) 10° C/min hasta 320° C (25 min)	1 ml/min	ECD 320° C
CG Agilent 6890N	Automática (Split) 270°C	HP 1 30 m x 0.53 mm x 1.5µm	180°C (1 min) 10°C/min hasta 225°C (1 min) 15°C/min hasta 280°C (8 min)	9,6 ml/min	Micro ECD 350°C
HP 6890	300°C	DB 608 30 m x 0.25 mm x 0.25 mm	210°C (5 min) 5°C/min hasta 275°C (12 min)	1,4 ml/min	Micro ECD 320°C
Perkin Elmer, modelo Clarus 500	Manual Split 275°C	Elite 1 25 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 (11 min.)	10,8 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	Micro-ECD 310°C
Hewlett Packard 6890	Automática HP 7673 A 265°C	Chrompack CPSil – 8CB	100°C (3 min) 20°C/min hasta 300°C (5 min)	1 ml/min	ECD 325°C
Varian CP 3800	Automática spitless 250°C	HP-1701 30m x 0.25 mm x 0.25 µm	100°C (1 min) 10°C/min hasta 260°C (25 min)	2 ml/min	ECD 300°C
Tracor 565	Directa 320°C	3% de SE 30,2 mm x 2.5 m	280°C	60 ml/min	ECD 320°C
Perkin Elmer Clarus 500	Splitless 280°C	Megabore VF-1ms 15 m x 0.53 mm x 1.5µm	180°C (1 min.) 11°C/min hasta 225°C (1 min) 10°C/min hasta 290°C (5 min)	10 ml/min	ECD 350°C



TABLA 2
Condiciones cromatográficas (Continuación)

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
CG Hewlett Packard 5890 Serie II	Manual con microjeringa 280°C	Capilar ULTRA II 50 m x 0.32 mm x 0.17 mc	200° c a 250 °C	2 ml/min	ECD 300°C
Hewlett Packard 6890	Splitless automático 300°C	HP 1 30 m x 0.23 mm x 0.25µm	80°C (1 min.) 30°C/min hasta 200°C 6°C/min hasta 270°C (1,34 min.)	2 ml/min	ECD 300°C
Hewlett Packard 5890 Serie II	Automática Splitless 220°C	Capilar ZB 5 30 m x 0.32 mm x 0.5µm	180°C (2 min.) 6°C/min hasta 250°C (10 min)	6 ml/min	ECD-G 1223 Ni ⁶³ 290°C
Perkin Elmer Clarus 500	Split/Splitless 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 220°C	Empacada (1% DC 200 + 3%QF-1) + 3% XE-60	190 °C	47 ml/min	ECD 320°C
Perkin Elmer Clarus 500	Splitless automático 300°C	Capilar PE-1 30m x 0.25 mm x 0.25 µ	150°C ,15°C/min hasta 200°C y 8°C/min hasta 280°C	8 ml/min	ECD 375°C
HP 6890	Manual	HP-5	80°C (1min) hasta 190°C (10 min) hasta 290°C (1 min)	3ml/min	ECD 330°C
HP 6890 Plus	Split/Splitless	Factor-Four VF 1ms - 15 m x 1.5 µm x 0.53 mm	190° C (1min) 11°C/min hasta 225°C (1 min) 17°C/min hasta 290°C (1 min)	8ml/min	Micro-ECD 320 ^a C
HP 5890	Manual 220° C	HP-608 /RTX 1701	200°C	8 ml/min	ECD 300° C
Varian CP 3800	Manual Split/Splitless 250° C	CP Sil 5CB-WCOT FUSED SILICA 15m x 0.25 mm ID-DF 0.25 µm	130° C (1 min) 10° C/min hasta 320° C	1 ml/min	ECD 300° C
HP 5890 Serie II	HP 7673 A 250°C	HP 5 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	100°C (2 min.) 15°C/min hasta 160°C 6°C/min hasta 290°C (11 min.)	1.52 ml/min	ECD 300°C



Tabla 3
Datos complementarios

n° lab	PCBs Totales (µg/g)		Cuantificación	Pretratamiento	Patrones
	V. medio M1	V. medio M2			
1	24,7	31,2	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
2	26,4	43,7	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Supelco
3	24,0	22,4	Área de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
4	19,9	26,5	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
5	23,0	25,1	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	NIST
6	18,8	21,8	Área total	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
7	26,6	20,0	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
8	24,9	20,4	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
9	15,6	27,7	Área de picos característicos	Florisil	Supelco
10	16,0	30,0	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
11	18,7	16,3	Altura total	Ác. sulfúrico	Accustandad
12	23,3	20,5	Altura de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
13	25,8	43,4	Área total	Ác. sulfúrico	Accustandad
14	18,3	22,3	Relación Área/Altura de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
15	20,9	20,8	No aclara	Ác. sulfúrico	Supelco
16	21,7	30,9	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
17	26,9	43,9	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
18	25,5	16,1	No aclara	Florisil - Ác. sulfúrico	No aclara
19	23,5	21,0	No aclara	Ác. sulfúrico	Accustandad
20	22,4	34,7	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
21	20,4	22,8	Picos característicos	Ác. sulfúrico	No aclara
22	22,7	22,0	Área de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
23	23,6	28,5	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
24	9,7	14,3	No aclara	Florisil	Accustandad
25	17,3	17,0	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
26	26,4	20,6	Picos característicos	Ác. sulfúrico	Chem Service
27	31,7	32,7	Picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
28	19,0	5,9	Área total	Ác. sulfúrico	Supelco
29	44,6	30,3	No aclara	Florisil	Chem Service
32	21,9	22,3	Área total	Silica gel - Ác. sulfúrico	Supelco
34	24,4	37,5	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
35	19,8	31,3	Picos característicos	Ác. sulfúrico	Supelco
36	23,6	23,5	No aclara	No aclara	NIST
37	19,4	26,0	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
38	30,8	20,1	Estándar Externo	Ác. sulfúrico	Accustandad
39	12,0	9,5	Área de picos característicos	Florisil	Supelco
40	10,1	5,4	Área de picos característicos	No realiza	Supelco

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	24,5	25,1	24,6		30,8	31,8	31,1	
2	24,9	26,2	28,2		42,5	44,0	44,6	
3	23,9	24,0	24,0		22,3	22,5	22,4	
4	20,14	20,03	19,43		26,20	26,71	26,57	
5	22,0	23,4	23,6		24,5	26,0	24,7	
6	18,6	18,9	19,0		21,4	21,9	22,2	
7	25,6	26,4	27,7		21,7	19	19,2	
8	24,4	24,6	25,8		20,3	19,9	21	
9	15,7	15,6	15,4		28,1	28,4	26,5	
10	15,8	15,9	16,2		29,6	30,1	30,4	
11	19	19	18		16	17	16	
12	23,9	23,7	22,2		21,2	20,7	19,6	
13	25,3	23,9	28,2		45,5	40,9	43,7	
14	19,1	17,9	18,0		22,5	23,2	21,1	
15	21,5	20,7	20,5		20,9	20,6	20,8	
16	21,0	23,1	21,1		30,2	33,0	29,5	
17	24,7	27,3	28,7		41,4	44,6	45,6	
18	24,5	26,6	25,4		16,2	16,1	16,0	
19	22,9	23,7	23,9		21,2	20,8	20,9	
20	22,3	21,8	23,1		34,7	35,1	34,3	
21	21,0	19,2	21,1		22,0	24,1	22,4	
22	22	23	23		23	21	22	
23	22,9	24,3	23,5		27,9	28,8	28,9	
24	9	10	10		14	15	14	
25	17	17	18		16	17	18	
26	26,1	27,5	25,7		20,0	21,0	20,9	
27	32	31	32		32	33	33	
28	19	18,8	19,2		5,7	6	5,9	
29	45,06	43,82	44,83	G	31,41	28,53	30,83	
32	22,0	22,3	21,3		22,5	24,5	20,0	
34	25,5	24,6	23,1		36,0	35,1	41,3	C
35	19,6	19,7	20,2		30,5	31,0	32,3	
36	24,5	22,7	23,6		23,3	23,5	23,7	
37	19,4	19,5	19,4		25,8	26,2	26,0	
38	31,1	29,3	32,0		21,4	20,0	18,8	
39	11,3	13,3	11,5		9,4	9,8	9,3	
40	9,63	10,00	10,68		5,04	5,40	5,61	

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 medio interlaboratorio

n° lab	Muestra 1		Muestra 2	
	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab
1	24,7	14,2	31,2	29,1
2	26,4	22,0	43,7	80,7
3	24,0	10,6	22,4	-7,4
4	19,9	-8,3	26,5	9,5
5	23,0	6,2	25,1	3,6
6	18,8	-13,1	21,8	-9,7
7	26,6	22,7	20,0	-17,5
8	24,9	15,1	20,4	-15,7
9	15,6	-28,1	27,7	14,4
10	16,0	-26,3	30,0	24,2
11	18,7	-13,8	16,3	-32,5
12	23,3	7,4	20,5	-15,3
13	25,8	19,1	43,4	79,3
14	18,3	-15,4	22,3	-8,0
15	20,9	-3,5	20,8	-14,2
16	21,7	0,3	30,9	27,7
17	26,9	24,2	43,9	81,3
18	25,5	17,7	16,1	-33,4
19	23,5	8,5	21,0	-13,3
20	22,4	3,4	34,7	43,4
21	20,4	-5,7	22,8	-5,6
22	22,7	4,6	22,0	-9,1
23	23,6	8,8	28,5	18,0
24	9,7	-55,4	14,3	-40,7
25	17,3	-20,0	17,0	-29,7
26	26,4	22,0	20,6	-14,7
27	31,7	46,2	32,7	35,0
28	19,0	-12,3	5,9	-75,7
29	44,6	105,8	30,3	25,1
32	21,9	1,0	22,3	-7,7
34	24,4	12,7	37,5	54,9
35	19,8	-8,4	31,3	29,3
36	23,6	9,0	23,5	-2,9
37	19,4	-10,3	26,0	7,5
38	30,8	42,2	20,1	-17,0
39	12,0	-44,4	9,5	-60,7
40	10,1	-53,4	5,4	-77,9

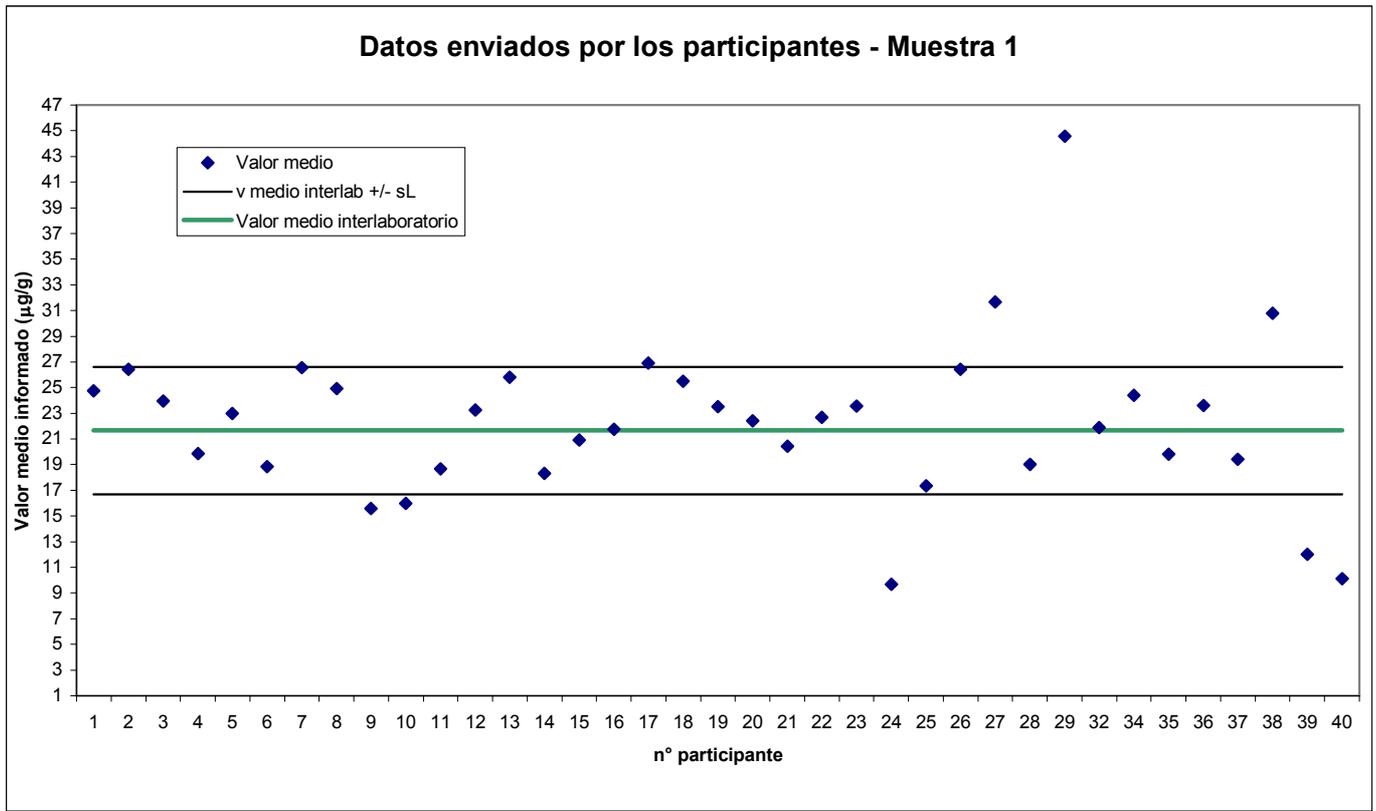
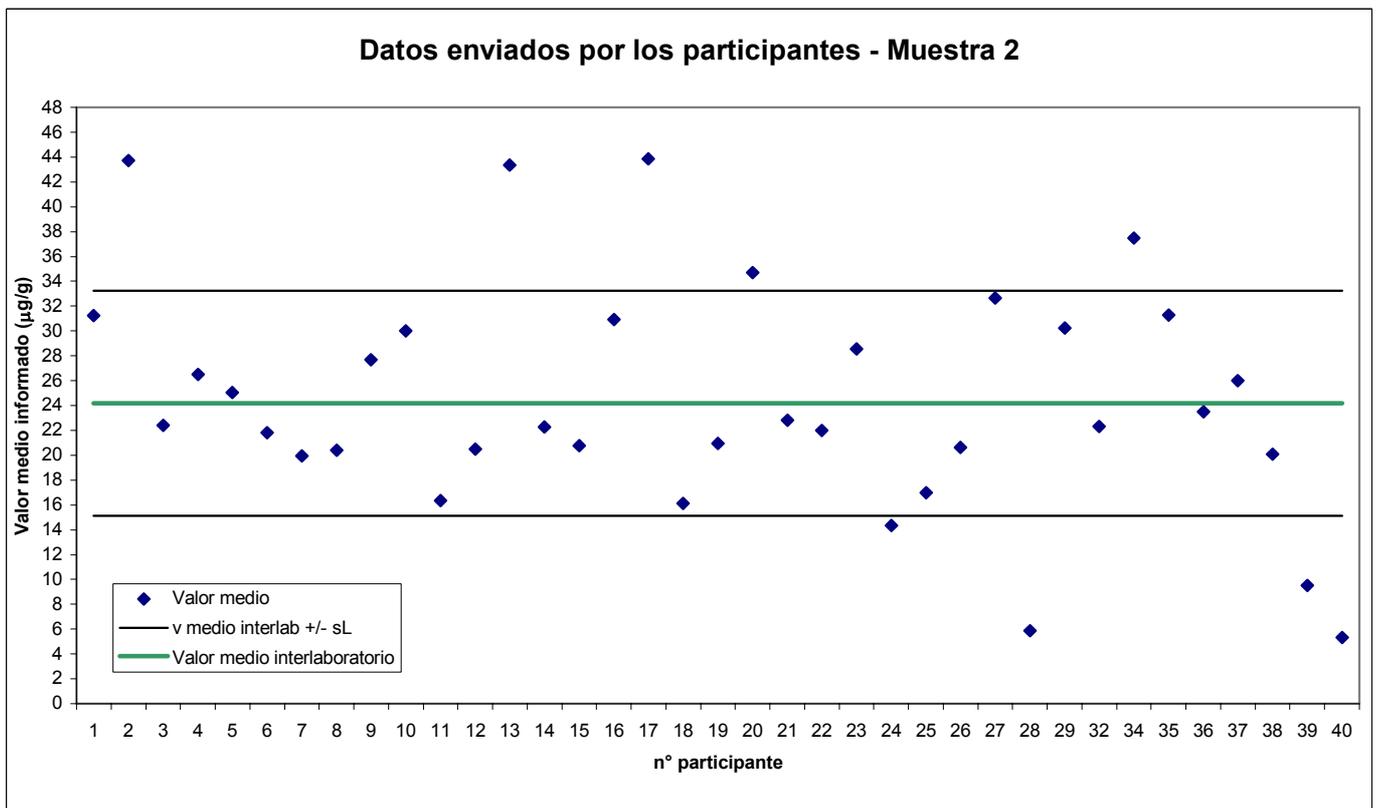
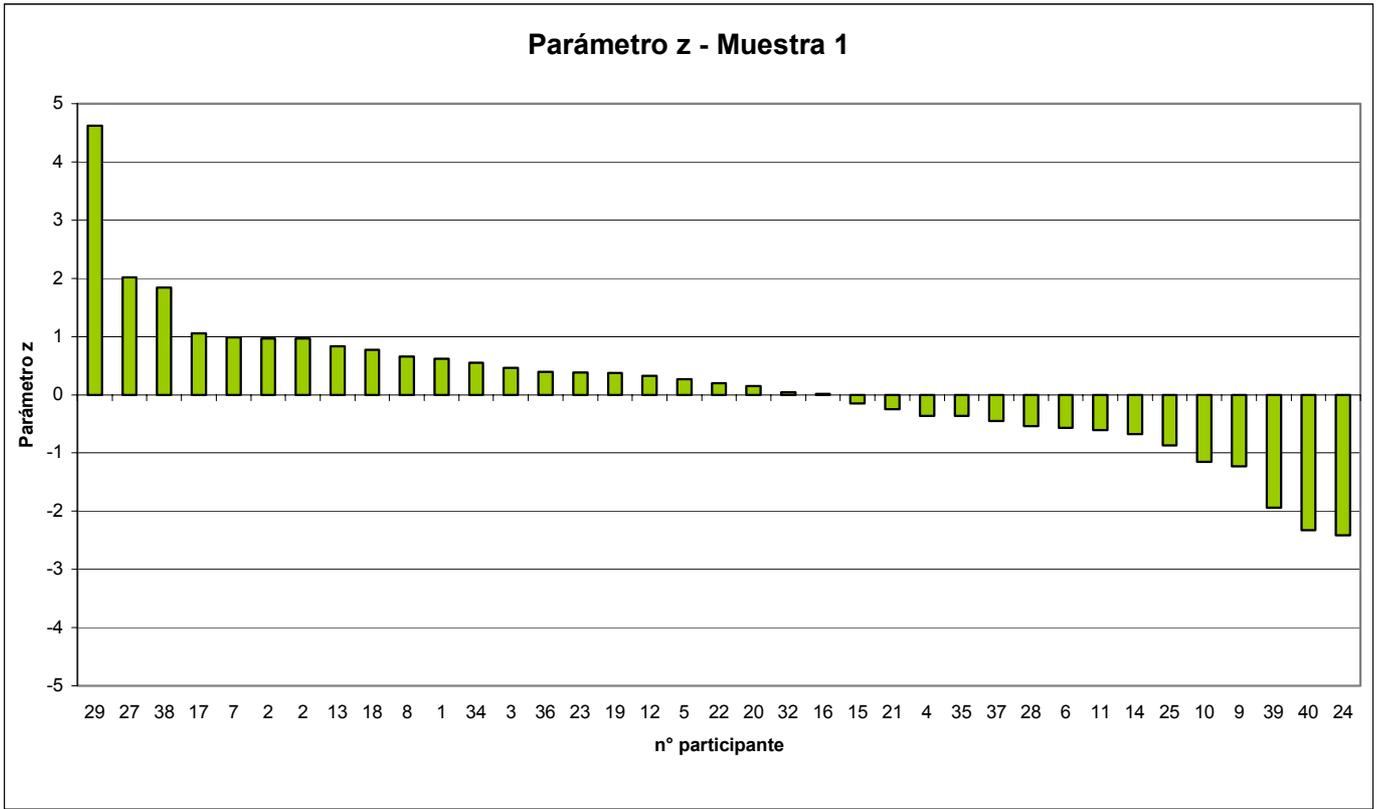
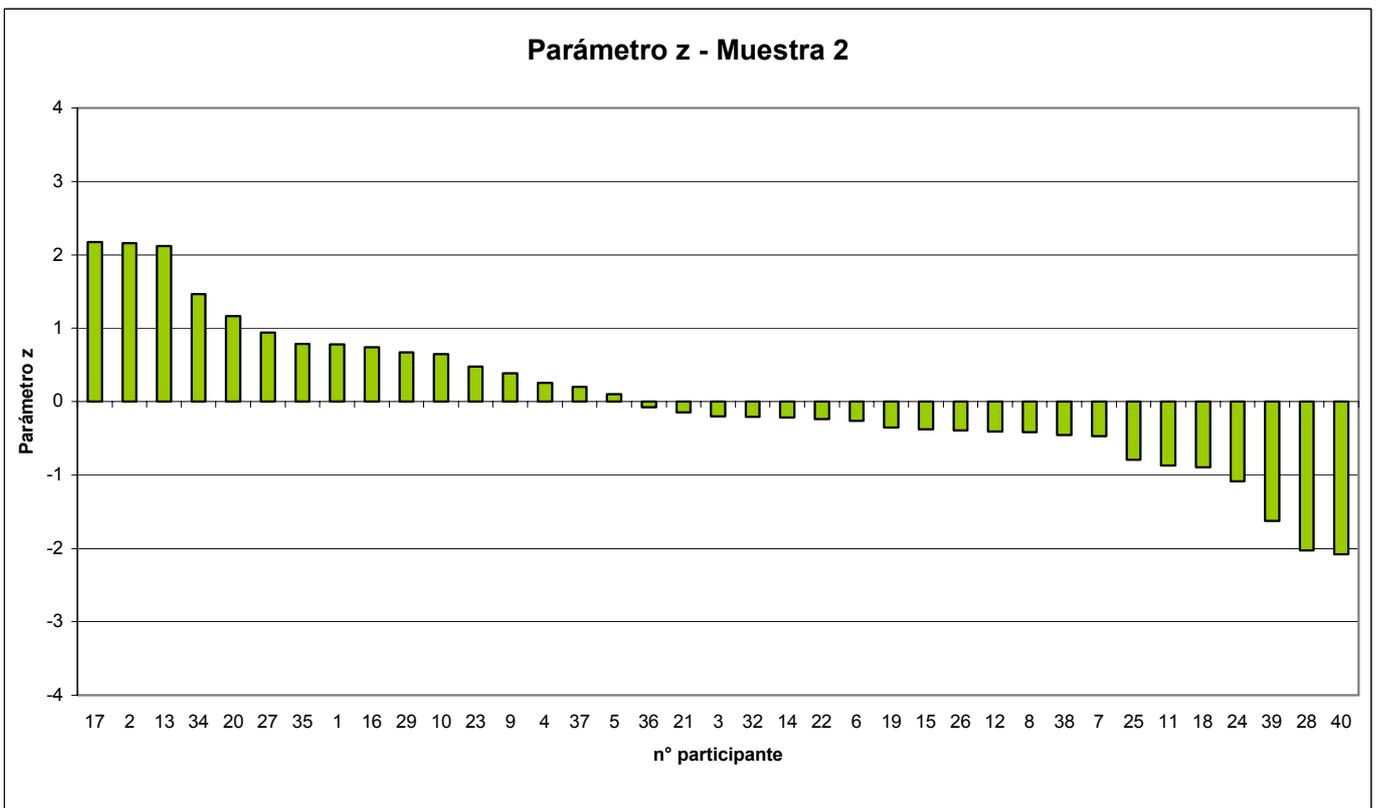
Gráfico 1

Gráfico 2


Gráfico 3

Gráfico 4


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

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.