



**Instituto
Nacional
de Tecnología
Industrial**

SAI
**Servicio Argentino
de Interlaboratorios**

INFORME FINAL

ENSAYO INTERLABORATORIO

“Determinación de PCB’s en aceite de transformadores – Marzo 2009”

Fecha de emisión: julio 2009

LISTA DE PARTICIPANTES**ABS Corp.**

Monte 6048
Ciudad de Buenos Aires

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

CENTRALAB S.A.

Coronel Niceto Vega 5651
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

ECOICHEM S.R.L.

Ruta Provincial n°3 km 4,5
San Luis

EPSILON S.R.L.

Ruta 3 km 1838, B° gral Mosconi
Com.Riv, Chubut

Grupo Induser S.R.L.

Castelli 1761
Lomas de Zamora, Buenos Aires

Instituto Nacional del Agua

Autopista Ezeiza-Cañuelas km 1.62
Ciudad de 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 LAnaRT. Agua de los Andes –
Facultad de Ingeniería de la UNJu**

Alvear 941
S.S. de Jujuy, Jujuy

**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

LABSA

Güemes 294
General Gutiérrez, Maipú, Mendoza

LAC – Servicio Químico

Luis Agote 611
Godoy Cruz, Mendoza

**LAQEI (Laboratório de Análisis Químicos
e Industriales)**

Calle 36 N°105
Mercedes – Buenos Aires

Los Conce S.A.

San Antonio 1233
Ciudad de Buenos Aires

Microquim S.A.

Av. Triunvirato 3447
Ciudad de Buenos Aires

**Ministerio de Ciencia y Tecnología de
Córdoba – Subsec. CEPROCOR**

Alvarez de Arenales 230
Córdoba, Córdoba

Proanálisis S.A.

A.J. Carranza 1941
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.

**Laboratorio de Investigación de Residuos
en Alimentos**

Monseñor Tavella 1450
Concordia, Entre Ríos

Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Ingeniería Química

Laboratorio Central

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	7
6. COMENTARIOS	8
ANEXO 1	11
ANEXO 2	21
BIBLIOGRAFÍA	24

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 diez 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 frascos de vidrio color caramelo de 10 cm³ de capacidad.

Se numeraron las muestras de acuerdo con la secuencia de llenado a fin de poder descartar posibles fallas inadvertidas de homogeneidad entre los frascos. 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. (µg/g)	Desviación estándar interlab. (s_L)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (s_L relativa %)
Muestra 1	23,2	4,9	21,2
Muestra 2	108,0	14,6	13,5

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:

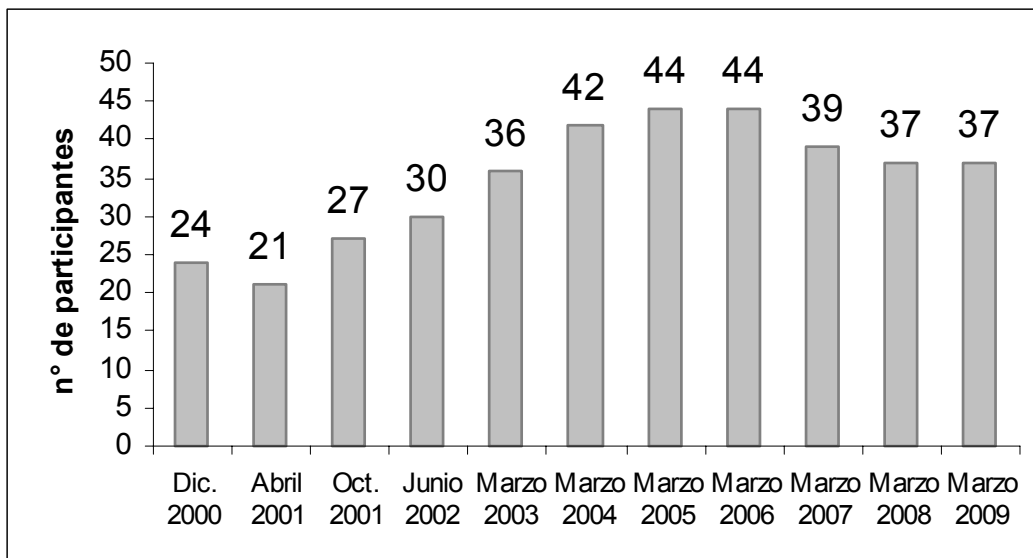
$|z| \leq 2$ satisfactorio, $2 < |z| < 3$ cuestionable, $|z| \geq 3$ no satisfactorio

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	35	1	1
Muestra 2	35	1	1

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
Marzo 2009	95

En las siguientes tablas 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	Marzo 2004
Muestra A	Valor medio (µg/g)	346	192	496	29	22	83
	Desv. estándar (µg/g)	54	34	62	7	4	11
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	16	18	12,5	23	20	13
Muestra B	Valor medio (µg/g)	---	50	50	45	220	48
	Desv. Estándar (µg/g)	---	8	16	7	30	7
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	---	16	32	16	14	15
Muestra C	Valor medio (µg/g)	---	---	---	216	9,1	---
	Desv. estándar (µg/g)	---	---	---	23	2	---
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	---	---	---	11	22	---

		Marzo 2005	Marzo 2006	Marzo 2007	Marzo 2008	Marzo 2009
Muestra A	Valor medio (µg/g)	48	22,3	20,4	21,7	23,2
	Desv. estándar (µg/g)	5	3,7	2,7	5,0	4,9
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	11	16,7	13,2	22,9	21,2
Muestra B	Valor medio (µg/g)	84	60,0	39,0	24,2	108
	Desv. estándar (µg/g)	8	8,5	4,5	9,0	14,6
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	10	14,2	11,5	37,2	13,5
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		Marzo 2009
Muestra A	Valor medio (µg/g)	29	22	22,3	20,4	21,7	24,2	23,2
	Desv. estándar (µg/g)	7	4	3,7	2,7	5,0	9,0	4,9
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	23	20	16,7	13,2	22,9	37,2	21,2

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	35	18,3	18,7	18,5	28	88,3	87,9	88,5
2	43	27,2	28,1	26,3	36	102,7	104,4	103,1
3	28	17,8	18,1	18,2	19	112	114	116
4	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
5	41	22,8	22,8	22,9	34	120,5	118,8	121,5
6	31	17,6	17,9	17,1	22	106,1	106,9	104,6
7	44	21,8	20	22	37	103,6	113,4	91,2
8	42	21,8	21,5	20,1	35	101,2	98	109,2
9	40	25,5	23,2	24,5	16	113	108	111
10	49	22,4	23,0	22,7	24	94,8	95,1	95,3
11	50	17	17	16	39	111	115	120
12	26	24,8	25,0	26,1	50	105,0	104,6	104,0
13	25	25,8	27,1	28,3	33	100,1	103,1	105,3
14	02	26,7	27,6	26,5	47	118,0	120,0	116,4
15	33	19,7	19,6	18,9	45	80,9	77,6	78,5
16	36	26,0	25,5	28,5	29	111	110	115
17	18	28,2	26,2	27,0	06	102,8	104,0	103,1
18	ni	24,8	25,1	22,8	ni	111,0	117,5	115,2
19	45	21,4	19,9	20,6	21	79,9	81,5	80,2
20	15	32,0	32,4	33,2	42	133,9	130,8	133,5
21	46	26,2	26,5	27,4	23	121	116	118
22	06	25	25	24	17	119	114	115
23	47	29,7	28,5	29,4	41	114,5	115,1	113,9
24	48	23	24	24	40	99	100	100
25	20	23	24	23	9	135	133	134
26	39	26,7	25,8	26,0	48	105,2	106,8	108,9
27	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
28	27	11,8	12	12,2	18	76,7	76,4	76,9
29	16	26,4	28,1	26,9	43	107,3	109,2	108,9
30	05	16,6	18,9	19,4	49	128,1	125,6	133,7
32	21	15,2	18,5	16,9	10	98,6	99,8	103,5
35	08	26,9	27,0	28,0	11	96,4	103,5	98,2
36	30	19	20	20	38	118	119	119
38	1	28	29	26	32	105	102	106
39	19	19	17	16	7	85	80	82
40	32	14,43	14,32	15,12	44	123,07	122,13	123,23
41	29	27,4	27,1	26,7	20	123,7	124,6	123,4
42	34	2,0	2,0	2,0	27	14,1	14,0	14,0
43	04	32,3	31,9	36	46	113,2	117,7	113,1

ni: no informa

TABLA 2
Condiciones cromatográficas

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
Hewlett Packard 6890	Split/Splitless 275°C	DB-5 30 m x 0.53 mm x 1.5µm	150°C (1 min) 8°C/min hasta 280°C (10 min.)	5.5 ml/seg	ECD 320°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	185 °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	1075°C (1 min) 3°C/min hasta 280°C (34 min)	15 psi	ECD 280°C
HP 6890	Manual 250°C	HP 5	165°C hasta 280°C a 10°C/min	no informa	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	Automática 250°C	SPB 5 30 m x 0.32 mm x 0,25 µm	100°C a 295°C	1ml/min	ECD 300°C

TABLA 2
Condiciones cromatográficas (Continuación)

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
Shimadzu GC 17	Directa 300°C	Capilar SPB-5 de 30 m	220°C hasta 300°C	33 ml/min	ECD ⁶³ Ni (10mCi) 310°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
Hewlett Packard 5890 Serie II	Manual 210°C	PAS 5 25 m x 0.32 mm x 0.52µm	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 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 hasta 275°C	No infoma	Micro ECD 320°C
Agilent 6890 N	Splitless 280°C	HP 1 30 m x 0.53 mm x 1.5 µm	125°C (1 min) 10°C/min hasta 200°C (10 min) 5°C/min hasta 280°C (30 min)	5 ml/seg	Micro ECD 300°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
Hewlett Packard 6890 Serie I	Manual 290 °C	HP 5 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	150°C (2 min) 15°C/min hasta 290°C (8.7 min.)	10 ml/min	ECD 310°C

TABLA 2
Condiciones cromatográficas (Continuación)

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
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 270°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) 17°C/min hasta 280°C (3 min)	20 ml/min	ECD 350°C
CG Hewlett Packard 5890 Serie II	Manual con microjerin ga 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 automátic o 300°C	HP 1 30 m x 0.23 mm x 0.25µm	80°C (0.5 min.) 15°C/min hasta 270°C	2 ml/min	ECD 300°C
Hewlett Packard 5890 Serie II	Automátic a 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/Splitl ess 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	Automátic o 220°C	Empacada (1% DC 200 + 3%QF-1) + 3% XE-60	190 °C	60 ml/min	ECD 320°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/Splitl es 275°C	HP 1 - 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/Splitl ess 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	18,5	88,2	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
2	27,2	103,4	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Supelco
3	18,0	114,0	Área de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	NIST
5	22,8	120,3	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	NIST
6	17,5	105,9	Área total	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
7	21,3	102,7	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
8	21,1	102,8	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
9	24,4	110,7	Área de picos característicos	Florisil	Supelco
10	22,7	95,1	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
11	16,7	115,3	Altura total	Ác. sulfúrico	Accustandad
12	25,3	104,5	Altura de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
13	27,1	102,8	Área total	Ác. sulfúrico	Accustandad
14	26,9	118,1	Relación Área/Altura de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
15	19,4	79,0	No aclara	Ác. sulfúrico	Supelco
16	26,7	112,0	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
17	27,1	103,3	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
18	24,2	114,6	No aclara	Florisil - Ác. sulfúrico	No aclara
19	20,6	80,5	No aclara	Ác. sulfúrico	Supelco
20	32,5	132,7	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	Accustandad
21	26,7	118,3	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	No aclara
22	24,7	116,0	Área de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
23	29,2	114,5	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
24	23,7	99,7	No aclara	Florisil	Accustandad
25	23,3	134,0	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
26	26,2	107,0	Picos característicos	Ác. sulfúrico	Chem Service
28	12,0	76,7	Área total	Ác. sulfúrico	Supelco
29	27,1	108,5	No aclara	No aclara	Chem Service
30	18,3	129,1	Área total	Ác. sulfúrico	Chem Service
32	16,9	100,6	Área total	Ác. sulfúrico - Silica gel	Supelco
35	27,3	99,4	Picos característicos	Ác. sulfúrico	Supelco
36	19,7	118,7	No aclara	Ác. sulfúrico	No aclara
38	27,7	104,3	Estándar Externo	Ác. sulfúrico	Accustandad
39	17,3	82,3	Área de picos característicos	Florisil	Supelco
40	14,6	122,8	Área total	Ác. sulfúrico	No aclara
41	27,1	123,9	Área de picos característicos	Florisil - Ác. sulfúrico	Accustandad
42	2,0	14,0	Área total	Ác. sulfúrico	Accustandad
43	33,4	114,7	Área de picos característicos	Ác. sulfúrico	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	18,3	18,7	18,5		88,3	87,9	88,5	
2	27,2	28,1	26,3		102,7	104,4	103,1	
3	17,8	18,1	18,2		112	114	116	
4	ni	ni	ni		ni	ni	ni	
5	22,8	22,8	22,9		120,5	118,8	121,5	
6	17,6	17,9	17,1		106,1	106,9	104,6	
7	21,8	20	22		103,6	113,4	91,2	C
8	21,8	21,5	20,1		101,2	98	109,2	C
9	25,5	23,2	24,5		113	108	111	
10	22,4	23,0	22,7		94,8	95,1	95,3	
11	17	17	16		111	115	120	
12	24,8	25,0	26,1		105,0	104,6	104,0	
13	25,8	27,1	28,3		100,1	103,1	105,3	
14	26,7	27,6	26,5		118,0	120,0	116,4	
15	19,7	19,6	18,9		80,9	77,6	78,5	
16	26,0	25,5	28,5		111	110	115	
17	28,2	26,2	27,0		102,8	104,0	103,1	
18	24,8	25,1	22,8		111,0	117,5	115,2	
19	21,4	19,9	20,6		79,9	81,5	80,2	
20	32,0	32,4	33,2		133,9	130,8	133,5	
21	26,2	26,5	27,4		121	116	118	
22	25	25	24		119	114	115	
23	29,7	28,5	29,4		114,5	115,1	113,9	
24	23	24	24		99	100	100	
25	23	24	23		135	133	134	
26	26,7	25,8	26,0		105,2	106,8	108,9	
27	ni	ni	ni		ni	ni	ni	
28	11,8	12	12,2		76,7	76,4	76,9	
29	26,4	28,1	26,9		107,3	109,2	108,9	
30	16,6	18,9	19,4		128,1	125,6	133,7	
32	15,2	18,5	16,9		98,6	99,8	103,5	
35	26,9	27,0	28,0		96,4	103,5	98,2	
36	19	20	20		118	119	119	
38	28	29	26		105	102	106	
39	19	17	16		85	80	82	
40	14,43	14,32	15,12		123,07	122,13	123,23	
41	27,4	27,1	26,7		123,7	124,6	123,4	
42	2,0	2,0	2,0	G	14,1	14,0	14,0	G
43	32,3	31,9	36		113,2	117,7	113,1	

ni: no informa

T: resultado del tratamiento estadístico.

C: datos eliminados por prueba de Cochran

G: datos eliminados por prueba de Grubbs.

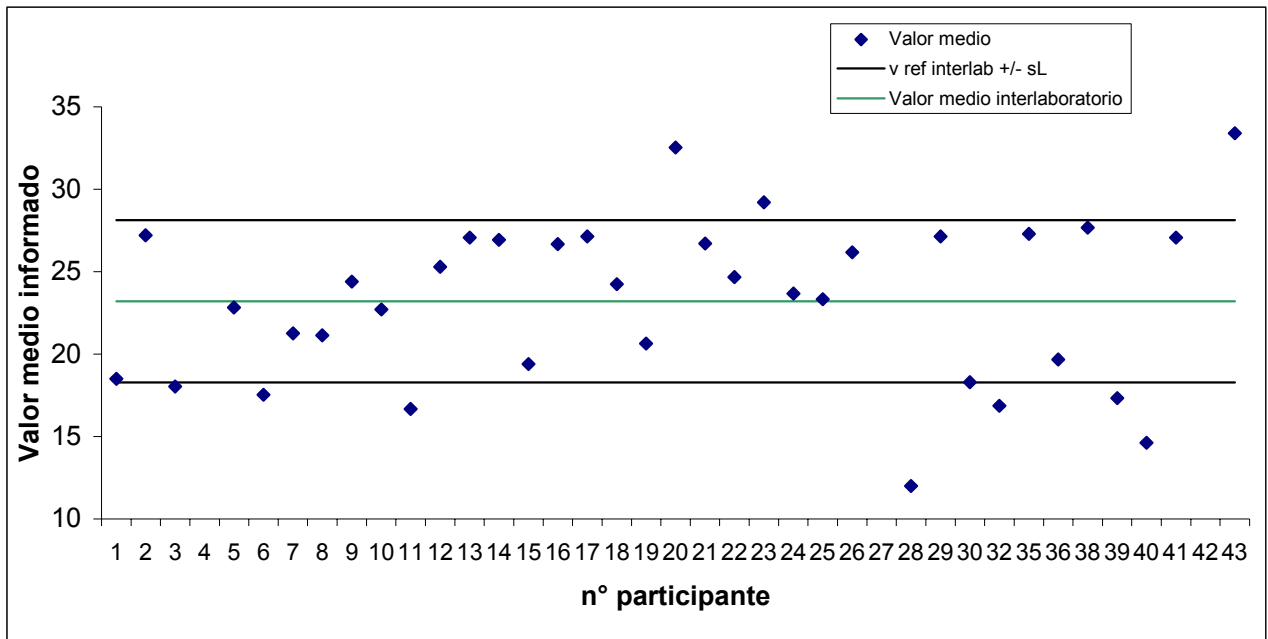
< 3: laboratorio que envió menos de 3 datos.

I: laboratorio eliminado en el examen preliminar.



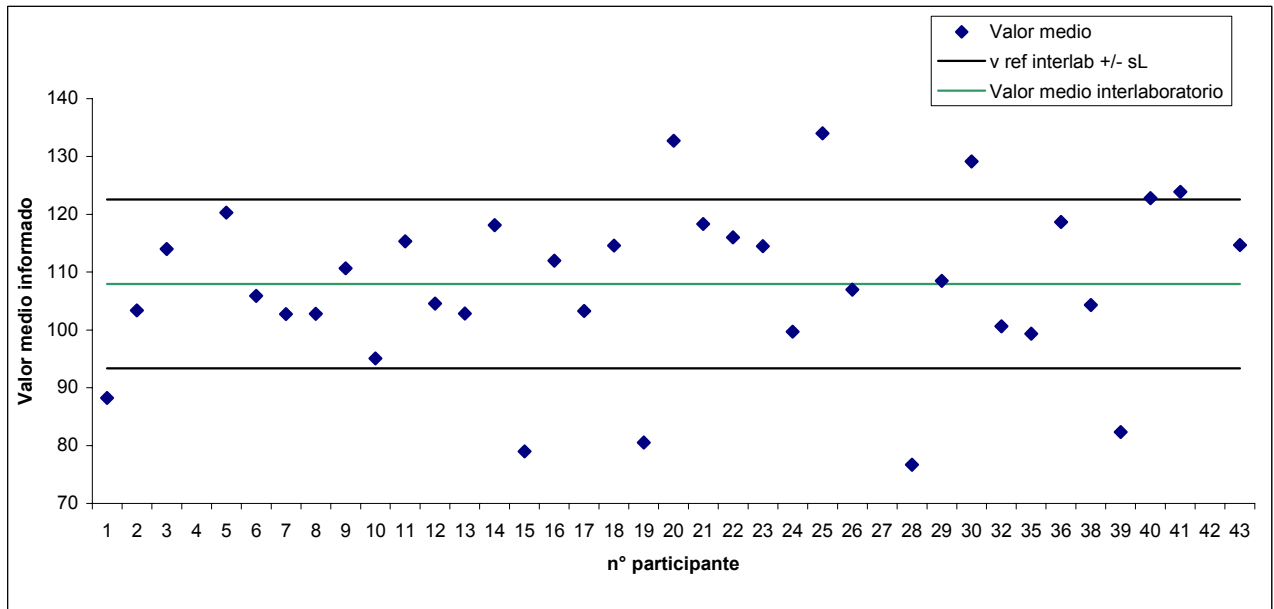
Tabla 5
Desvío respecto del valor medio interlaboratorio

n° lab	Muestra 1		Muestra 2	
	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab
1	18,5	-20,3	88,2	-18,3
2	27,2	17,2	103,4	-4,2
3	18,0	-22,3	114,0	5,6
4	-	-	-	-
5	22,8	-1,6	120,3	11,4
6	17,5	-24,4	105,9	-1,9
7	21,3	-8,3	102,7	-4,8
8	21,1	-8,9	102,8	-4,8
9	24,4	5,2	110,7	2,5
10	22,7	-2,2	95,1	-11,9
11	16,7	-28,2	115,3	6,8
12	25,3	9,0	104,5	-3,2
13	27,1	16,7	102,8	-4,8
14	26,9	16,1	118,1	9,4
15	19,4	-16,4	79,0	-26,8
16	26,7	14,9	112,0	3,7
17	27,1	16,9	103,3	-4,3
18	24,2	4,4	114,6	6,1
19	20,6	-11,1	80,5	-25,4
20	32,5	40,2	132,7	22,9
21	26,7	15,1	118,3	9,6
22	24,7	6,3	116,0	7,4
23	29,2	25,9	114,5	6,0
24	23,7	2,0	99,7	-7,7
25	23,3	0,6	134,0	24,1
26	26,2	12,8	107,0	-0,9
27	-	-	-	-
28	12,0	-48,3	76,7	-29,0
29	27,1	16,9	108,5	0,5
30	18,3	-21,1	129,1	19,6
32	16,9	-27,3	100,6	-6,8
35	27,3	17,7	99,4	-8,0
36	19,7	-15,2	118,7	9,9
38	27,7	19,2	104,3	-3,4
39	17,3	-25,3	82,3	-23,7
40	14,6	-37,0	122,8	13,7
41	27,1	16,7	123,9	14,8
42	2	-91,4	14,0	-87,0
43	33,4	44,0	114,7	6,2

Gráfico 1 - Datos enviados por los participantes- Muestra 1


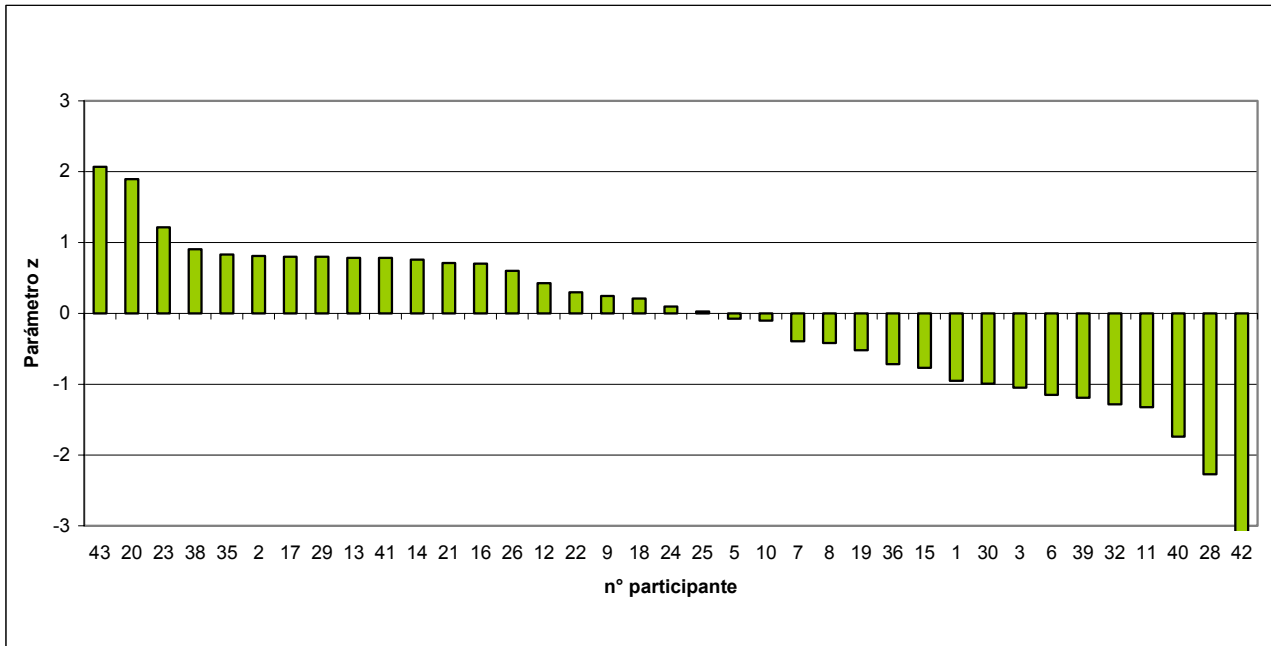
Dato que excede los límites del gráfico

Lab	Valor medio
42	2

Gráfico 2 - Datos enviados por los participantes - Muestra 2


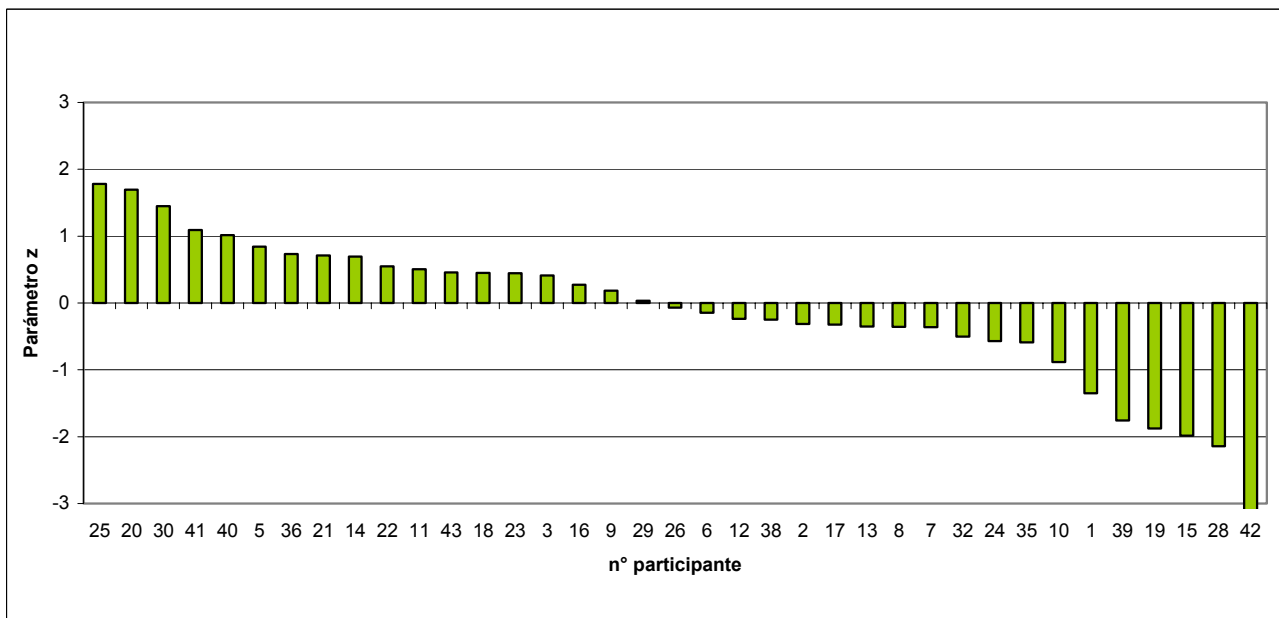
Dato que excede los límites del gráfico

Lab	Valor medio
42	14,03

Gráfico 3 - Parámetro z - Muestra 1


Dato que excede los límites del gráfico

Lab	z
42	-4,3

Gráfico 4 - Parámetro z - Muestra 2


Dato que excede los límites del gráfico

Lab	z
42	-6,43

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 (2005). 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.