



INTI

Instituto Nacional de
Tecnología Industrial

Premio Nacional a la Calidad 1999
Organismo Certificado ISO 9002

Resultados del Interlaboratorio

**“Determinación de PCBs en aceite de transformadores”
Marzo 2003**

Programa de Metrología en Química

**INTI - Parque Tecnológico Miguelete - C.C. 157 - 1650 - San Martín - Prov. de Bs.As.
DPNM tel-fax: 4713-5311**

LISTA DE PARTICIPANTES

ABS Corp.
Monte 6048
Ciudad de Buenos Aires

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

Aguas Argentinas
Laboratorio Central
Av. Figueroa Alcorta 6081
Ciudad de Buenos Aires

CALMING S.A.
Guemes 294
General Gutierrez, Maipú, Mendoza.

Centro de Análisis Clínicos y
Especializados
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
Pabellón Argentina - Ala 1
Ciudad Universitaria
Córdoba

CIC S.A.
Arriola 2725
Lomas del Mirador, Buenos Aires

Comisión Técnica Mixta de Salto Grande
Laboratorio Físico-Químico
Casilla de Correo 106
Concordia, Entre Ríos

Cooperativa de Trabajo Transformadores
Mar del Plata Limitada
Ayolas y Rondeau
Mar del Plata, Buenos Aires

CORPLAB Argentina
Hernán Cortés 104
Sarandí, Avellaneda

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

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

IHOBE S.A. – OLEAZ
Pol. Ind. Torrelarragoiti s/n
Zamudio, Vizcaya, España

INTEC – CERIDE
Laboratorio de Química Fina
Parque Tecnológico Litoral Centro
RN 168 Paraje El Pozo, Santa Fe

INTI – CISCOE
Parque Tecnológico Miguelete
San Martín, Buenos Aires

INTI – CITECA
Parque Tecnológico Miguelete
San Martín, Buenos Aires

KIOSHI S.A.
Montes de Oca 571
Avellaneda

Laboratorio Biomédico Dr. Rapela S.A.
Ramón L. Falcón 2534
Ciudad de Buenos Aires

Laboratorio Cataldi
Marconi 5120
Munro, Buenos Aires

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

Laboratorio C&D
Calle 65 n° 1312
La Plata, Buenos Aires

Laboratorio de Cromatografía y
Espectrometría de Masas
Agua de los Andes – Facultad de
Ingeniería de la UNJu
Alvear 941
San Salvador de Jujuy

Laboratorio Dr. Lantos
Echeverría 3584
Ciudad de Buenos Aires

Laboratorio Experimental de Tecnologías
Sustentables
Centro de Tecnología del Uso del Agua
Instituto Nacional del Agua
CC 7, Ezeiza, Buenos Aires

Laboratorios Food Science S.A.
Condarco 1136
Ciudad de Buenos Aires

Laboratorio French-Echevarne
French 2979
Ciudad de Buenos Aires

Laboratorio SEMAT
David Magdalena 4051
Caseros, Ciudad de Buenos Aires

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

SECEGRIN - CERIDE
Güemes 3450
Santa Fe

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

SIANCO S.A.
Heredia 478
Ciudad de Buenos Aires

Universidad de La Plata
LAT – IITREE
Calle 48 y 116
La Plata, Buenos Aires

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 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 cuatro ejercicios de intercomparación, para aquellos laboratorios que realizan análisis de PCBs por cromatografía gaseosa, enviando inicialmente muestras sintéticas de diferente composición, conteniendo las tres fracciones de Aroclors más frecuentemente usados en transformadores, disueltos en aceite, sin posibles interferencias, y luego, muestras reales extraídas de transformadores.

En el presente ejercicio se envió una muestra de aceite usado para evaluar la metodología de trabajo, el funcionamiento de los equipos de medición y la calidad de los materiales de calibración que utilizan los laboratorios, y además, dos muestras sintéticas de baja concentración para evaluar la capacidad de cuantificación de los participantes para ese nivel de concentración.

Se dejó a criterio de los laboratorios participantes diseñar el procedimiento de medición basado en la Norma ASTM ya mencionada.

Cada laboratorio seleccionó el método de cuantificación y el tratamiento previo de la muestra teniendo en cuenta que en el caso de la muestra de aceite usado podían existir interferencias.

Este ensayo fue organizado y evaluado por el Programa de Metrología Química del INTI.

Dra. Celia Puglisi

Lic. Liliana Castro

2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1 Preparación de las muestras

Se enviaron tres muestras conteniendo diferentes concentraciones de los Aroclors 1242, 1254 y 1260.

La Muestra 1 fue preparada a partir de una muestra sintética utilizada en un ejercicio interlaboratorio anterior. Esta se diluyó por pesada utilizando aceite lubricante “Transformador 64” de YPF (aceite eléctrico con inhibidor de oxidación) sin uso.

La Muestra 2 fue preparada por mezcla de dos muestras de aceite usado utilizadas en ejercicios interlaboratorio anteriores. Estas muestras habían sido recolectadas durante las campañas efectuadas por las empresas productoras de electricidad.

Para la preparación de la Muestra 3 se pesó en una balanza analítica aceite lubricante “Transformador 64” de YPF (aceite eléctrico con inhibidor de oxidación) y se le adicionó una masa conocida del siguiente Aroclor:

- Aroclor 1260, C-260N, AccuStandard, Inc. Lot: 021-020

El tratamiento de las muestras se realizó bajo campana de flujo laminar. Se fraccionaron en viales de vidrio incoloro y boca ancha de clase hidrosol 1 (20 ml) con precinto de aluminio.

2.2 Valor de referencia

Muestra 1: **20** ± **4** µg/g

Muestra 2: **213** ± **25** µg/g

Muestra 3: **9,7** ± **0,1** µg/g

Los valores nominales de la Muestra 1 y la Muestra 2 se calcularon tomando los valores medios interlaboratorio obtenidos en los respectivos ejercicios interlaboratorio. A partir de éstos 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. 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 1 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 2 se muestra el valor medio obtenido, los patrones utilizados, el tipo de cuantificación y de pretratamiento tal como fueron consignados por cada participante.

3.2. Datos enviados

Los datos enviados por los participantes pueden verse en la Tabla 3.

En los gráficos 1, 2 y 3 se muestran los datos enviados por los participantes y los valores medios interlaboratorio obtenidos con el procedimiento descrito en el ítem 5.

El participante número 133 consignó, además de los datos que se solicitaron en la planilla enviada oportunamente, los valores de las concentraciones correspondientes a los Arocloros individuales.

Estos datos no fueron solicitados y por lo tanto no fueron tenidos en cuenta en la evaluación. Para ésta se consideró solamente la masa total de Aroclors.

Al respecto conviene recordar que la Norma ASTM D 4059 en el punto *13. Cálculos*, establece que este método se aplica a la determinación del contenido total de PCBs. En dicho ítem se discute la posible superposición de picos de los tres Aroclors y menciona que un analista experto puede reconocer los componentes de una mezcla de Aroclors presentes en una muestra.

El punto *13.3.2.* indica que el cálculo de las concentraciones de los componentes individuales es inherentemente impreciso debido a la superposición de picos en el cromatograma, recomendando por lo tanto calcular el contenido total de PCBs.

4. EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se realizó de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en la Bibliografía. Se utilizó como criterio el cálculo del parámetro “z”, definido de la siguiente manera:

$$z = (x_{1/2} - x_{ref}) / s_L$$

Donde:

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

x_{ref} = valor asignado a la concentración de los analitos de la muestra enviada.

En este caso se utilizó el valor medio interlaboratorio obtenido con el procedimiento descrito en el ítem 5.

r = número de replicados informados (1, 2, 3)

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 4, 5 y 6.

De acuerdo con la definición dada en el anexo 3, es posible clasificar a los laboratorios de la siguiente forma:

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

5. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

Los datos se sometieron a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 2. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 4.

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama que figura en el anexo 2.

Este procedimiento permitió seleccionar los datos estadísticamente aceptables, a partir de los cuales se calculó el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio.

El resumen de los resultados del análisis de PCBs totales en aceite de transformador se encuentra en la siguiente tabla, expresados como masa de soluto por masa de solución.

	Valor nominal ($\mu\text{g/g}$)	Valor medio interlab. ($\mu\text{g/g}$)	Desviación estándar interlab. (s_L)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual ($s_{L\text{ relativa}} \%$)
Muestra 1	20	21,7	4,3	19,8 %
Muestra 2	213	220,4	30,3	13,7 %
Muestra 3	9,7	9,1	2,0	22,4 %

En la Tabla 5 pueden verse los desvíos del promedio de los resultados de cada laboratorio respecto del valor medio interlaboratorio y del valor nominal.

6. RESUMEN

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	33	3	1
Muestra 2	33	2	2
Muestra 3	34	---	3

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

6.1. 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	Promedio MUESTRA 3
AccuStandar	20	21,9	218	9,4
Supelco	10	22,7	230,7	9,6
ChemService	2	20,5	185,9	8,0
UltraScientific	3	18,5	232,8	8,8
SENASA	1	22,6	233,0	7,8
Muestras de Interlaboratorios anteriores	1	16,1	232,6	8,0

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.

6.2. Método de cuantificación

Método de cuantificación utilizado	Cantidad de laboratorios	Promedio MUESTRA 1	Promedio MUESTRA 2	Promedio MUESTRA 3
Area de picos seleccionados	17	20,7	220,1	8,8
Area total (envolvente)	3	23,6	212,5	10,1
Altura de picos seleccionados	3	23,3	214,7	8,5
Suma total de alturas	1	18,3	225,7	13,3
No aclara	8			

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

6.3. 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	Promedio MUESTRA 3
Acido sulfúrico	19	22,1	221,3	9,6
Florisil	5	22,1	207,0	9,3
Acido sulfúrico + Florisil	7	19,5	218,8	8,0
Otros	3	23,5	249,0	10,2

6.4. Precisión de los resultados

En la siguiente tabla se resumen los valores de las concentraciones, el valor medio interlaboratorio, la desviación estándar, la desviación estándar relativa porcentual y el sesgo respecto del valor de referencia 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 ($\mu\text{g/g}$)	346	192	496	29	22
	Desv. estándar ($\mu\text{g/g}$)	54	34	62	7	4
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	16	18	12,5	23	20
	Sesgo ($\mu\text{g/g}$)	-33	-25	---	---	-2
Muestra B	Valor medio ($\mu\text{g/g}$)	---	50	50	45	220
	Desv. estándar ($\mu\text{g/g}$)	---	8	16	7	30
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	---	16	32	16	14
	Sesgo ($\mu\text{g/g}$)	---	-3	---	1	7
Muestra C	Valor medio ($\mu\text{g/g}$)	---	---	---	216	9,1
	Desv. estándar ($\mu\text{g/g}$)	---	---	---	23	2
	Desv. estándar relativa porcentual (%)	---	---	---	11	22
	Sesgo ($\mu\text{g/g}$)	---	---	---	-24	-0,6

ANEXO 1
TABLAS Y GRAFICOS

TABLA 1
CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS
ANÁLISIS DE PCBs EN ACEITE DE TRANSFORMADORES

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
Hewlett Packard 5890 Serie II	Splitless 270°C	CP – SIL 8CB MS 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	50°C (1 min.) 40°C/min hasta 150°C 150°C (5 min.) 5°C/min hasta 280°C 280°C (20 min.)	1 ml/min	ECD 300°C
CG Hewlett Packard 5890 Serie II	Manual split-splitless 260°C	CP – SIL24CB 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	50°C (1 min.) 5°C/min hasta 250°C 250°C (9 min.)	P: 21 psi	ECD 260°C
Hewlett Packard 5890 Serie II	Inyector 7673 Split 250°C	HP 5 Columna Capilar 50 m	130 °C	1 ml/min	ECD 300°C
GC System 6890 Series Agilent	Automática Inyector 7683 Series, HP Inyector de empacadas con purga en EPC. 275 °C	HP 1 (Crosslinker methyl siloxane) 30 m x 530 µm x 0.88 µm	190°C (1 min.) 12°C/min hasta 290°C 290° (6 min.)	30 cm/seg P: 4 psi	ECD 320°C
Varian CP 3800	inyector Varian 1177 300°C	HP 5 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	190°C (1 min.) 15°C/min hasta 300°C	3.0 ml/min	ECD 315°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
Hewlett Packard 6890	Manual Split/splitless 275°C	HP 1 15 m x 0.53 mm x 1.5 µm	190°C (1 min.) 11°C/min hasta 225°C (1 min.) 17°C/min hasta 290°C (1 min.)	8 ml/min	Micro ECD 320°C
CG Hewlett Packard 6890	Manual 240 °C	HP 1	215 °C	10 ml/min	ECD 300 °C
CG Hewlett Packard 5890 Serie I	Manual 270°C	HP – PAS 1701	240 °C	P: 20 psi	ECD 320°C
Hewlett Packard 6890	Splitless 250 °C	HP 5 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	80°C hasta 300°C	2.4 ml/min	ECD 330°C
CG Hewlett Packard 5890 Serie II Plus	Split/splitless Automático 250°C	SPB 5 15 m x 0.32 mm x 0.25 µm	140°C a 290°C a 14°C/min	2 ml/min	ECD 320°C
Shimadzu GC 17A	Automatica 280°C	Capilar SPB 5 15 m x 0.32 mm x 0.32 µm	240°C	28 cm/seg	ECD 300°C
Perkin Elmer Auto System XL	Manual Split/splitless 275°C	SPB 608 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	180°C 10°C/min hasta 290°C (15 min)	14 psi	ECD 400°C

TABLA 1 (continuación)
CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS
ANÁLISIS DE PCBs EN ACEITE DE TRANSFORMADORES

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
Hewlett Packard 5890 Serie II	Automático HP 7673 225°C	Capilar PAS-5 25m x 0.32 mm x 0.52 µm	100°C (2 min.) 15°C/min hasta 160°C 6°C/min hasta 270°C (11 min)	1 ml/min	ECD 300°C
Shimadzu GC 17	Directa 300°C	Capilar SE 30 de 30 m	220°C hasta 300°C	33 ml/min	ECD (Ni ⁶³) 300°C
Perkin Elmer Auto System XL	Capilar 250°C	PONA 50 m x 0.2 mm	180°C	P: 50 psi	ECD 380°C
CG Hewlett Packard 5890	Manual 230°C	RTX 1701	220°C	8 ml/min	ECD 300°C
Agilent 6890	Split/Splitless 250°C	HP 5 30 m x 0,25 mm	65°C (2 min.) 10°C/min hasta 130°C (1 min.) 5°C/min hasta 305°C (10 min.)	4,1 ml/min	Micro ECD 320°C
CG Agilent 6890 Plus	Splitless Automática 270°C	HP 5 30 m x 0.32 mm	100°C (1 min.) 7°C/min hasta 280°C (3 min.)	1.2 ml/min	ECD 300°C
Hewlett Packard 5890	Splitless 250°C	HP 1 30m x 0.25 mm x 0.25 µm	80°C hasta 280°C	0,93 ml/min	ECD 290°C
Shimadzu GC 14B	Split/Splitless 240°C	Chrompack CPSil – 5CB 30m x 0.25 mm x 0.25 µm	200°C	2,3 ml/min	ECD 300°C
CG Agilent 6890	Splitless Automática 250°C	HP 5 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm	100°C 15°C/min hasta 160°C 5°C/min hasta 295°C (5 min.)	1 ml/min	ECD 300°C
CG Hewlett Packard 5890	Split/splitless 280°C	Capilar HP 5 MS- 5 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	50°C (1 min.) 30°C/min hasta 200°C (2 min) 10°C/min hasta 320°C (5 min.)	1.5 ml/min	ECD 330°C
Perkin Elmer, modelo Clarus 500	Split 275°C	Elite 1 15 m x 0.53 mm x 1.5 µm	190°C (1 min.) 11°C/min hasta 225°C (1 min) 17°C/min hasta 290°C (5 min.)	12 ml/min	ECD 400°C
Hewlett Packard 6890	Split - Manual 260°C	HP 5 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	240°C	1,1 ml/min	ECD 310°C
Hewlett Packard 6890	Automática HP 7673 A 280°C	Chrompack CPSil – 8CB	100°C (3 min) 20°C/min hasta 300°C (5 min)	1 ml/min	ECD 325°C

TABLA 1 (continuación)
CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS
ANÁLISIS DE PCBs EN ACEITE DE TRANSFORMADORES

Equipo	Inyección	Columna	T° columna	Carrier	Detector
Finnigan 9001	Directa 320°C	3% de SE 30 2.5 m x 2 mm	280°C	60 ml/min	ECD 320°C
Varian 3400	Manual 210°C	DB 608 30 m x 0.53 mm x 0.83 µm	205°C	7 ml/min	ECD 350°C
CG Hewlett Packard 5890 Serie II	Manual con microjeringa 280°C	ULTRA 2 50 m x 0.32 mm	250 °C	4 ml/min	ECD 300°C
Hewlett Packard 6890	Splitless con inyector automático 300°C	HP 1 25 m x 0.32 mm x 0.15 µm	70°C hasta 270°C a 15°C/min	4.5 ml/min	ECD 300°C
Hewlett Packard 5890	Autosampler 275°C	JW DB5 15 m x 0.53 mm x 1.5 µm	190°C (1 min.) 11°C/min hasta 225°C (1 min.) 17°C/min hasta 290°C (1 min.)	5,8 ml/min	ECD 320°C
CG Hewlett Packard 5892 – Serie II	Split 260°C	Capilar HP 1 30 m x 0.32 µm	120°C (1 min.) 30°C/min hasta 180°C (2 min) 10°C/min hasta 290°C	10 ml/min	ECD 300°C
Shimadzu GC 17A	Manual 275°C	CP-SIL 5B	190°C y gradiente	12 ml/min	ECD 310°C
Hewlett Packard 5890 Serie II	Manual 250°C	DB 1 15 m x 0.53 mm x 0.15 µm	150°C (1 min.) 10°C/min hasta 300°C (2 min)	1 ml/min	ECD 300°C
Perkin Elmer, modelo Clarus 500	Split 260°C	HP 5 25 µm de 30 m	150°C (2 min.) 10°C/min hasta 280°C (5 min)	39 psi split 20 ml/min	ECD 380°C
CG Hewlett Packard 5890	Automático 240°C	Empacada (1% DC 200 + 3%QFI) + 3% XE-60 s/c Sorb WHP 100/200	190 °C	44,8 ml/min	ECD 310°C

TABLA 2
Datos complementarios

n° particip.	n° ensayo	PCBs Totales (µg/g)			Cuantificación	Pretratamiento	Patrones
		Promedio M 1	Promedio M 2	Promedio M 3			
101	1	22,7	262,4	10,4	Estándar Externo.	Florisil - Ácido sulfúrico	Accustandad
102	2	24,1	205,5	9,0	Envolvente	Ácido sulfúrico	Accustandad
103	3	16,6	205,2	7,9	Área total de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
104	4	14,0	188,7	6,0	Área de picos característicos	Florisil - Ácido sulfúrico	Accustandad
105	5	23,0	204,8	8,9	Envolvente	Ácido sulfúrico	Accustandad
106	6	18,3	225,7	13,3	Altura total	Ácido sulfúrico	Accustandad
107	7	18,7	241,7	8,1	Estándar Externo.	Florisil - Ácido sulfúrico	Accustandad
108	8	12,3	144,2	8,6	Estándar Externo. Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Supelco
109	9	22,6	233,0	7,8	Altura de picos característicos	Florisil - Ácido sulfúrico	SENASA
110	10	21,1	209,9	9,0	Área de picos característicos	Florisil	Supelco
111	11	22,0	178,3	5,7	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
112	12	23,9	206,0	8,9	Área de picos característicos	Florisil	Supelco
113	13	27,0	255,3	12,7	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Supelco
114	14	21,1	198,0	8,1	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
115	15	20,7	224,7	10,3	Área de picos característicos	Florisil	Accustandad
116	16	20,5	198,7	8,9	Área de picos característicos	Florisil - Ácido sulfúrico	Chem Service
117	17	24,3	239,0	9,3	Área total de picos característicos	Alúmina - Ácido sulfúrico	Supelco
118	18	19,0	186,3	5,9	Área de picos característicos	Florisil - Ácido sulfúrico	Supelco
119	19	23,4	215,1	18,0	Estándar Externo.	Ácido sulfúrico	Accustandad
120	20	14,7	261,3	10,0	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Ultra Scientific
121	21	22,3	204,3	7,2	Picos característicos	Ácido sulfúrico	Ultra Scientific
122	22	28,7	262,0	23,7	Estándar Externo. Área total de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
123	23	19,0	253,3	13,0	Área total	Ácido sulfúrico	Accustandad
124	24	23,8	223,7	9,5	Área de picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
125	25	31,0	254,0	13,0	Área total	Ácido sulfúrico	Supelco
126	26	24,3	264,7	16,3	Área total de picos característicos	Florisil - Ácido sulfúrico	Supelco
127	27	7,0	159,0	7,0	Envolvente	No informa	Accustandad
128	28	17,2	300,3	11,1	Área de picos característicos	Florisil - Ácido sulfúrico	Supelco
129	29	21,0	198,3	10,0	Estándar Externo. Área total	Florisil	Accustandad
130	30	34,3	346,3	9,3	Altura de picos característicos	No informa	Ultra Scientific
131	31	20,5	173,0	7,0	Picos característicos	Ácido sulfúrico	Chem Service
132	32	22,5	199,3	10,0	Estándar Interno. Picos característicos	Ácido sulfúrico	Accustandad
133	33	24,0	196,3	8,4	Altura de picos característicos	Florisil	Accustandad
134	34	22,0	242,4	10,8	No informa	Ácido sulfúrico	Accustandad
135	35	26,7	491,7	8,1	Estándar Interno	Ácido sulfúrico	Supelco
136	36	30,0	275,3	13,3	Picos característicos	Cartuchos Bond Elut	Accustandad
137	37	16,1	232,6	8,0	Envolvente	Silica - Ácido sulfúrico	Interlab PCBs INTI

TABLA 3
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

n° particip.	n° ensayo	Muestra 1 - PCBs Totales (µg/g)				Muestra 2 - PCBs Totales (µg/g)				Muestra 3 - PCBs Totales (µg/g)			
		pretrat.	R 1	R 2	R 3	pretrat.	R 1	R 2	R 3	pretrat.	R 1	R 2	R 3
101	1	C	22,9	22,6	22,7	C	261,8	259,4	266,1	C	10,40	10,5	10,3
102	2	C	23,3	24,3	24,8	C	208,4	209,6	198,4	C	9,2	8,7	9,0
103	3	C	16,8	16,8	16,2	C	207,3	205,6	202,7	C	8,0	7,9	7,8
104	4	C	14	14	14	C	190	188	188	C	6	6	6
105	5	C	23,5	23,1	22,5	C	204,2	203,7	206,6	C	8,6	8,7	9,4
106	6	C	18,0	20,0	17,0	C	236,0	239,0	202,0	C	14,0	12,0	14,0
107	7	C	19,0	17,0	20,0	C	250,0	240,0	235,0	C	8,0	8,5	7,8
108	8	C	11,97	11,2	13,7	C	140,7	143,4	148,5	C	8,2	8,8	8,9
109	9	C	22,8	23,2	21,7	C	227	237	235	C	7,75	7,56	8,05
110	10	C	21,1	21,0	21,3	C	209,6	209,9	210,2	C	9,0	9,2	8,9
111	11	C	22	22	22	C	179	176	180	C	5,6	5,6	5,9
112	12	C	22,3	25,5	24,0	C	206	213	199	C	9,1	8,8	8,8
113	13	C	27	26	28	C	261	263	242	C	12	13	13
114	14	C	21,4	20,7	21,2	C	199	199	196	C	8,1	8,1	8,1
115	15	C	22	20	20	C	213	230	231	C	10	11	10
116	16	C	20,4	20,0	21,1	C	191,3	193,4	211,4	C	8,8	8,9	9,0
117	17	C	26	23	24	C	249	241	227	C	10	9	9
118	18	C	19	19	19	C	186	186	187	C	5,8	6,0	5,8
119	19	C	23,8	23,6	22,9	C	207,0	216,3	222,0	C	14,0	19,8	20,2
120	20	C	14	14	16	C	248	278	258	C	10	10	10
121	21	C	24,7	21,7	20,6	C	210	197	206	C	7,21	6,64	7,62
122	22	C	29	26	31	C	261	266	259	C	24	23	24

TABLA 3 (Continuación)
DATOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

n° particip.	n° ensayo	Muestra 1 - PCBs Totales (µg/g)				Muestra 2 - PCBs Totales (µg/g)				Muestra 3 - PCBs Totales (µg/g)			
		pretrat.	R 1	R 2	R 3	pretrat.	R 1	R 2	R 3	pretrat.	R 1	R 2	R 3
123	23	C	18	19	20	C	247	262	251	C	13	13	13
124	24	C	24,9	24,1	22,4	C	235	226	210	C	9,8	9,7	9,1
125	25	C	32	31	30	C	252	256	254	C	13,0	13,0	13,0
126	26	C	23,5	24,0	25,4	C	272,0	254,0	268,0	C	16,3	15,8	16,7
127	27	C	7	7	7	C	159	162	156	C	7	7	7
128	28	C	18,7	16,2	16,6	C	295,8	300,2	304,8	C	11,7	10,9	10,8
129	29	C	22	20	21	C	198	200	197	C	10	9	11
130	30	C	35	33	35	C	343	346	350	C	9	10	9
131	31	C	19,5	21,0	21,0	C	170	172	177	C	7	7	7
132	32	C	22	23	---	C	201	191	206	C	10	---	---
133*	33	C	23,5	24,0	24,5	C	193,3	195,3	200,4	C	8,35	8,38	8,36
134	34	S	21,30	21,36	23,39	C	241,9	242,7	242,5	S	10,36	10,36	11,60
135	35	C	26,8	27,3	25,9	C	510	509	456	C	7,8	8,2	8,3
136	36	C	30,0	31,0	29,0	C	268,0	276,0	282,0	C	13,0	13,0	14,0
137	37	C	14,7	18,0	15,5	C	234,4	230,0	233,3	C	8,2	8,0	7,9

S: Sin clean up C: Con clean up R: Replicado

* El participante n° 133 consignó además los siguientes resultados:

ensayo	M	Conc. (µg/g)	Aroclor1242	Aroclor1254	Aroclor1260	M	Aroclor1242	Aroclor1254	Aroclor1260	M	Aroclor1242	Aroclor1254	Aroclor1260
33	1	Replic. 1	13,5	4,0	6,0	2	99,0	42,4	51,9	3	ND	ND	8,35
		Replic. 2	14,0	4,1	5,9		102,3	43,0	50,0		ND	ND	8,38
		Replic. 3	14,2	4,3	6,0		106	43,5	50,9		ND	ND	8,36

TABLA 4
RESULTADOS LUEGO DEL TRATAMIENTO ESTADISTICO

n° part	n° ensayo	Muestra 1				Muestra 2				Muestra 3			
		R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T	R 1	R 2	R 3	T
101	1	22,9	22,6	22,7		261,8	259,4	266,1		10,40	10,5	10,3	
102	2	23,3	24,3	24,8		208,4	209,6	198,4		9,2	8,7	9,0	
103	3	16,8	16,8	16,2		207,3	205,6	202,7		8,0	7,9	7,8	
104	4	14	14	14		190	188	188		6	6	6	
105	5	23,5	23,1	22,5		204,2	203,7	206,6		8,6	8,7	9,4	
106	6	18,0	20,0	17,0		236,0	239,0	202,0	C	14,0	12,0	14,0	C
107	7	19,0	17,0	20,0		250,0	240,0	235,0		8,0	8,5	7,8	
108	8	12,0	11,2	13,7		140,7	143,4	148,5	I	8,2	8,8	8,9	
109	9	22,8	23,2	21,7		227	237	235		7,75	7,56	8,05	
110	10	21,1	21,0	21,3		209,6	209,9	210,2		9,0	9,2	8,9	
111	11	22	22	22		179	176	180		5,6	5,6	5,9	
112	12	22,3	25,5	24,0		206	213	199		9,1	8,8	8,8	
113	13	27	26	28		261	263	242		12	13	13	
114	14	21,4	20,7	21,2		199	199	196		8,1	8,1	8,1	
115	15	22	20	20		213	230	231		10	11	10	
116	16	20,4	20,0	21,1		191,3	193,4	211,4		8,8	8,9	9,0	
117	17	26	23	24		249	241	227		10	9	9	
118	18	19	19	19		186	186	187		5,8	6,0	5,8	
119	19	23,8	23,6	22,9		207,0	216,3	222,0		14,0	19,8	20,2	I
120	20	14	14	16		248	278	258		10	10	10	
121	21	24,7	21,7	20,6		210	197	206		7,21	6,64	7,62	
122	22	29	26	31		261	266	259		24	23	24	I
123	23	18	19	20		247	262	251		13	13	13	
124	24	24,9	24,1	22,4		235	226	210		9,8	9,7	9,1	
125	25	32	31	30		252	256	254		13,0	13,0	13,0	
126	26	23,5	24,0	25,4		272,0	254,0	268,0		16,3	15,8	16,7	I
127	27	7	7	7	I	159	162	156		7	7	7	
128	28	18,7	16,2	16,6		295,8	300,2	304,8	I	11,7	10,9	10,8	
129	29	22	20	21		198	200	197		10	9	11	C
130	30	35	33	35	I	343	346	350	I	9	10	9	
131	31	19,5	21,0	21,0		170	172	177		7	7	7	
132	32	22	23	---	<3	201	191	206		10	---	---	<3
133	33	23,5	24,0	24,5		193,3	195,3	200,4		8,35	8,38	8,36	
134	34	21,3	21,4	23,4		241,9	242,7	242,5		10,36	10,36	11,60	
135	35	26,8	27,3	25,9		510	509	456	I	7,8	8,2	8,3	
136	36	30,0	31,0	29,0		268,0	276,0	282,0		13,0	13,0	14,0	
137	37	14,7	18,0	15,5		234,4	230,0	233,3		8,2	8,0	7,9	

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 de los datos.

TABLA 5
Desvío respecto del valor nominal y
del valor medio interlaboratorio

n° part.	n° ensayo	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3		
		v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab	% desvío v.nominal	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab	% desvío v.nominal	v. medio (µg/g)	% desvío v.m.interlab	% desvío v.nominal
101	1	22,7	4,8	13,7	262,4	19,1	23,2	10,4	14,3	7,2
102	2	24,1	11,2	20,7	205,5	-6,8	-3,5	9,0	-1,5	-7,6
103	3	16,6	-23,5	-17,0	205,2	-6,9	-3,7	7,9	-13,2	-18,6
104	4	14,0	-35,5	-30,0	188,7	-14,4	-11,4	6,0	-34,1	-38,1
105	5	23,0	6,1	15,2	204,8	-7,1	-3,8	8,9	-2,2	-8,2
106	6	18,3	-15,5	-8,3	225,7	2,4	5,9	13,3	46,5	37,5
107	7	18,7	-14,0	-6,7	241,7	9,6	13,5	8,1	-11,0	-16,5
108	8	12,3	-43,4	-38,6	144,2	-34,6	-32,3	8,6	-5,1	-11,0
109	9	22,6	4,0	12,8	233,0	5,7	9,4	7,8	-14,4	-19,7
110	10	21,1	-2,6	5,7	209,9	-4,8	-1,5	9,0	-0,7	-6,9
111	11	22,0	1,4	10,0	178,3	-19,1	-16,3	5,7	-37,4	-41,2
112	12	23,9	10,3	19,7	206,0	-6,5	-3,3	8,9	-2,2	-8,2
113	13	27,0	24,4	35,0	255,3	15,8	19,9	12,7	39,2	30,6
114	14	21,1	-2,8	5,5	198,0	-10,2	-7,0	8,1	-11,0	-16,5
115	15	20,7	-4,8	3,3	224,7	1,9	5,5	10,3	13,6	6,5
116	16	20,5	-5,5	2,5	198,7	-9,8	-6,7	8,9	-2,2	-8,2
117	17	24,3	12,1	21,7	239,0	8,4	12,2	9,3	2,6	-3,8
118	18	19,0	-12,4	-5,0	186,3	-15,5	-12,5	5,9	-35,5	-39,5
119	19	23,4	8,0	17,2	215,1	-2,4	1,0	18,0	97,8	85,6
120	20	14,7	-32,4	-26,7	261,3	18,6	22,7	10,0	9,9	3,1
121	21	22,3	2,9	11,7	204,3	-7,3	-4,1	7,2	-21,4	-26,2
122	22	28,7	32,1	43,3	262,0	18,9	23,0	23,7	160,1	144,0
123	23	19,0	-12,4	-5,0	253,3	14,9	18,9	13,0	42,9	34,0
124	24	23,8	9,7	19,0	223,7	1,5	5,0	9,5	4,8	-1,7
125	25	31,0	42,9	55,0	254,0	15,2	19,2	13,0	42,9	34,0
126	26	24,3	12,0	21,5	264,7	20,1	24,3	16,3	78,8	67,7
127	27	7,0	-67,7	-65,0	159,0	-27,9	-25,4	7,0	-23,1	-27,8
128	28	17,2	-20,9	-14,2	300,3	36,2	41,0	11,1	22,3	14,8
129	29	21,0	-3,2	5,0	198,3	-10,0	-6,9	10,0	9,9	3,1
130	30	34,3	58,2	71,7	346,3	57,1	62,6	9,3	2,6	-3,8
131	31	20,5	-5,5	2,5	173,0	-21,5	-18,8	7,0	-23,1	-27,8
132	32	22,5	3,7	12,5	199,3	-9,6	-6,4	10,0	9,9	3,1
133	33	24,0	10,6	20,0	196,3	-10,9	-7,8	8,4	-8,1	-13,8
134	34	22,0	1,5	10,1	242,4	10,0	13,8	10,8	18,4	11,1
135	35	26,7	22,9	33,3	491,7	123,1	130,8	8,1	-11,0	-16,5
136	36	30,0	38,2	50,0	275,3	24,9	29,3	13,3	46,5	37,5
137	37	16,1	-26,0	-19,7	232,6	5,5	9,2	8,0	-11,7	-17,2

Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - Muestra 1

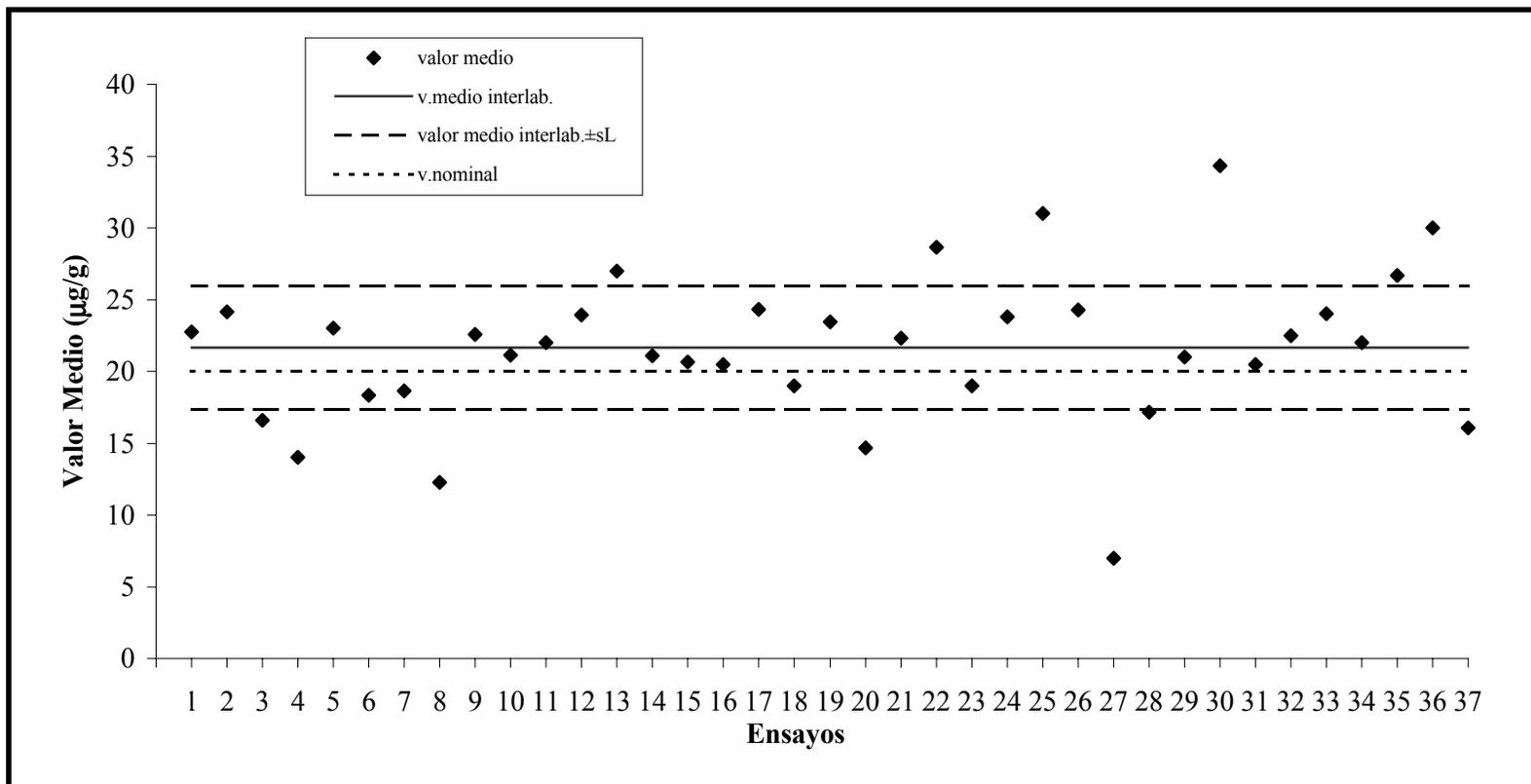
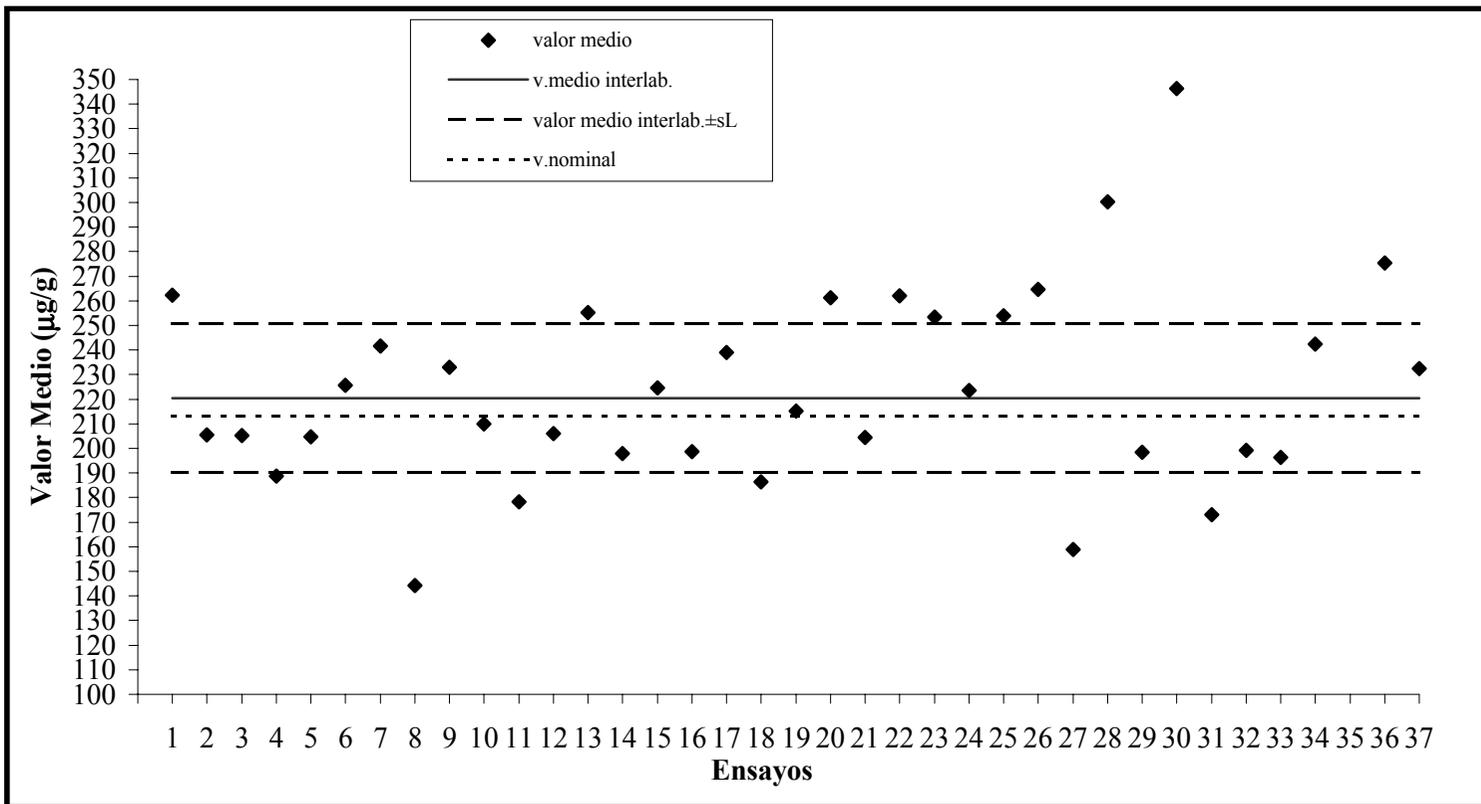


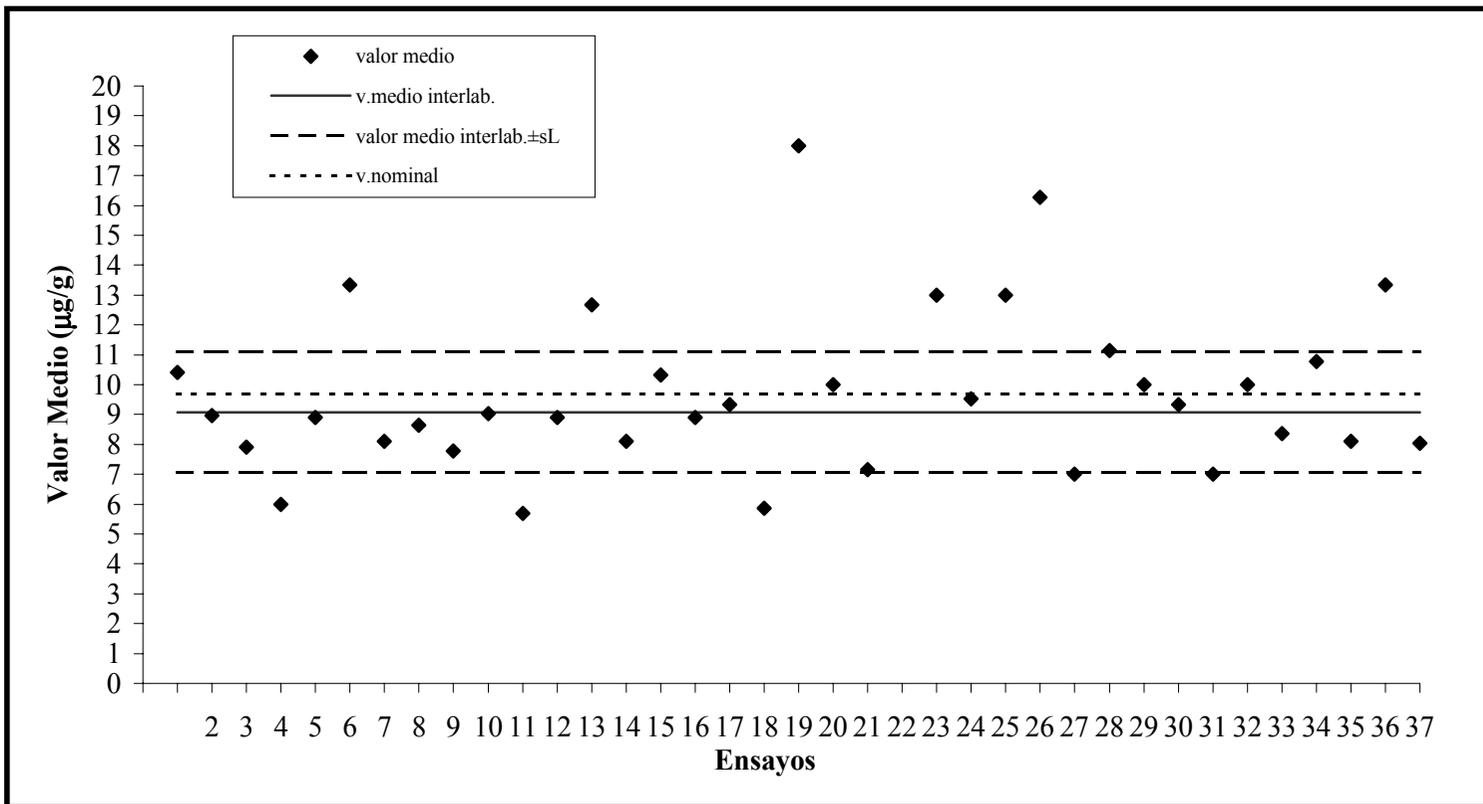
Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Muestra 2



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	Valor medio (µg/g)
35	491,7

Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - Muestra 3



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	Valor medio (µg/g)
22	23,7

Gráfico 4
Parámetro z - Muestra 1

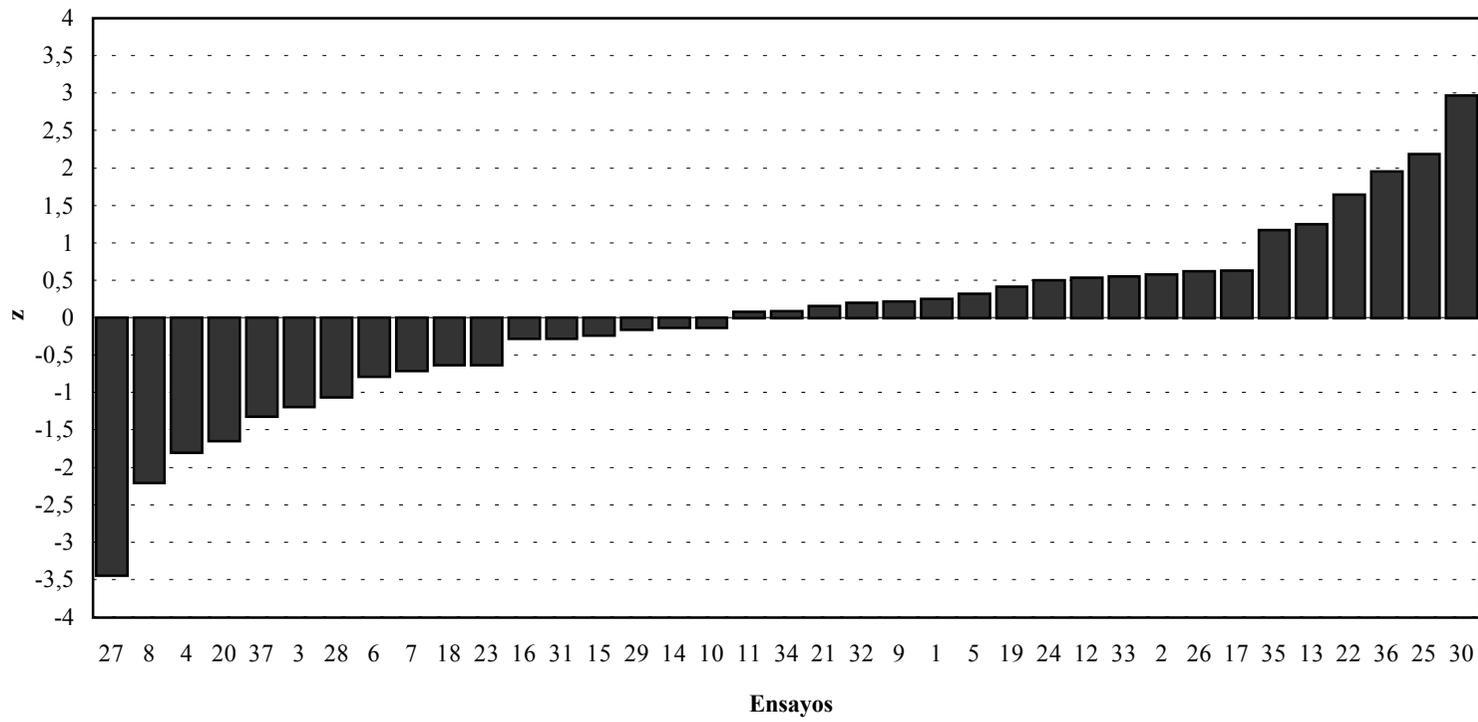
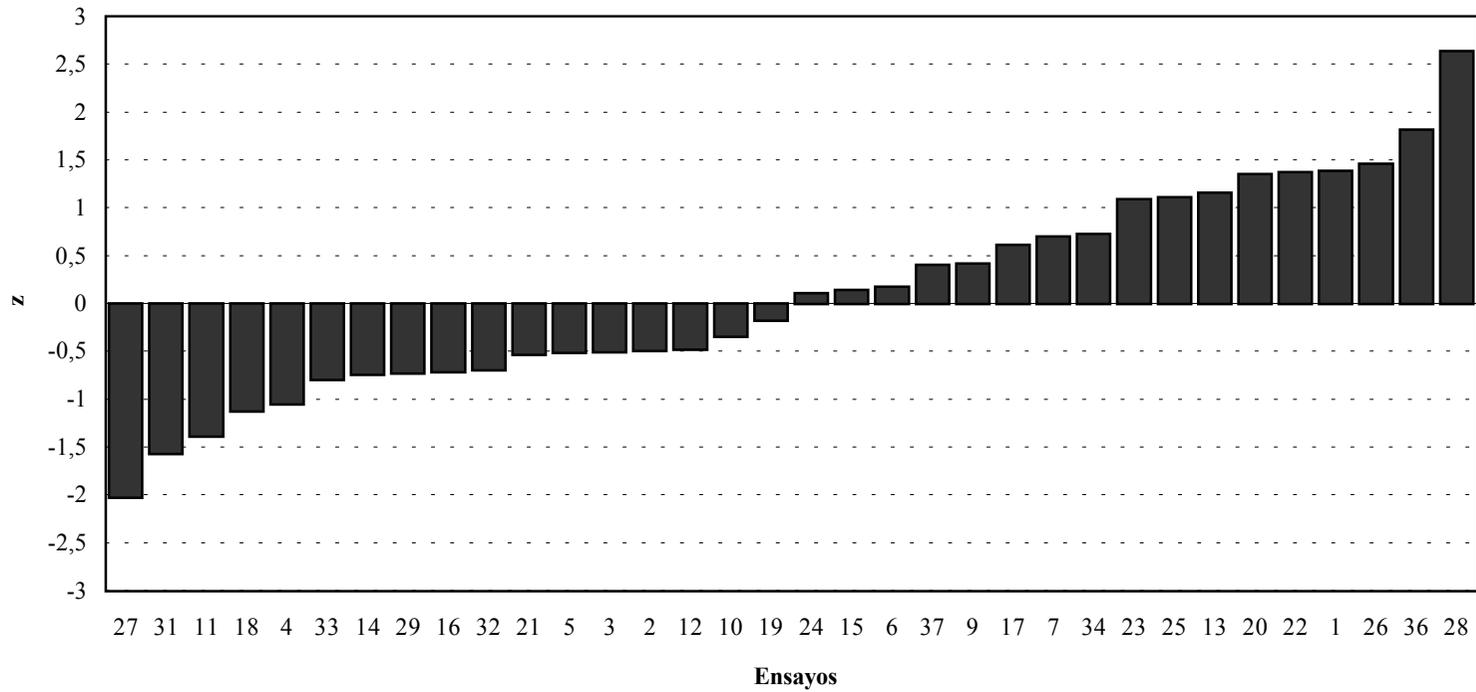


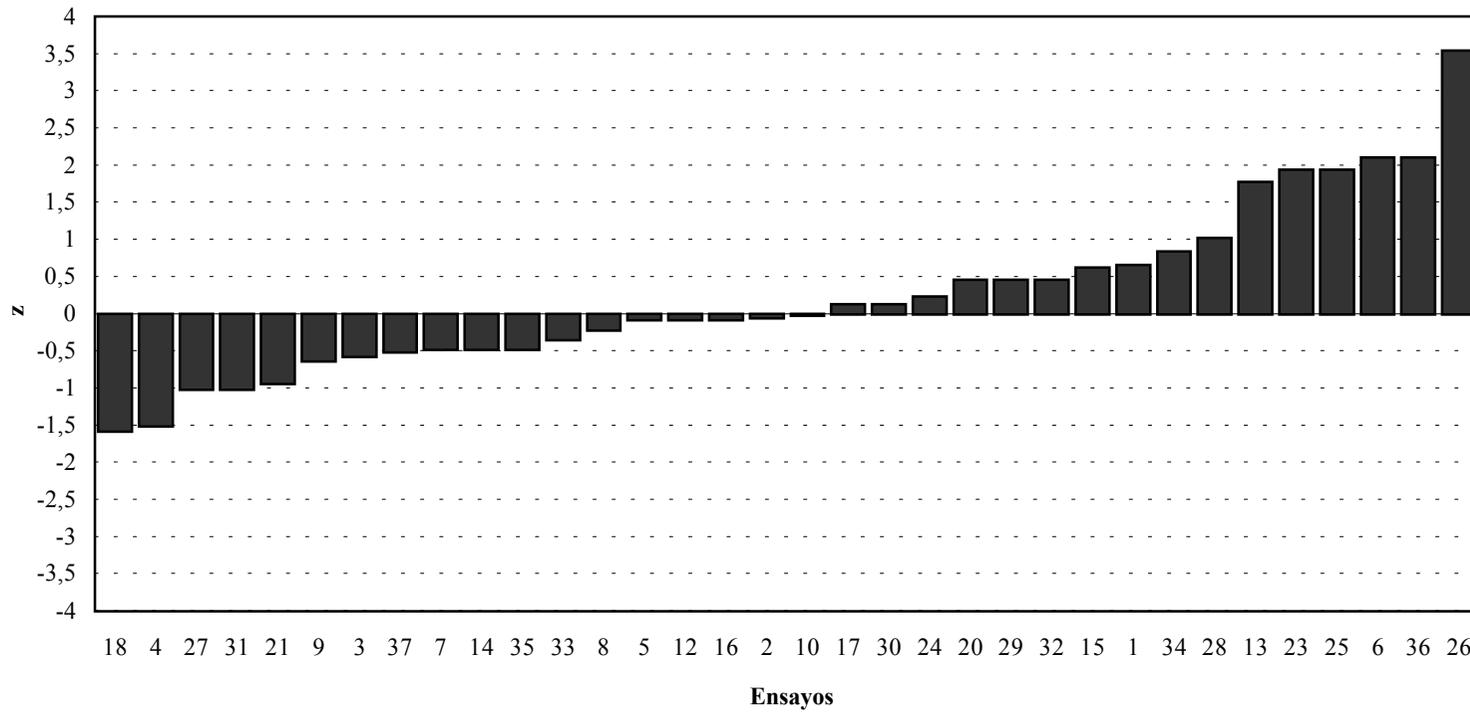
Gráfico 5
Parámetro z - Muestra 2



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
30	4,2
35	8,9

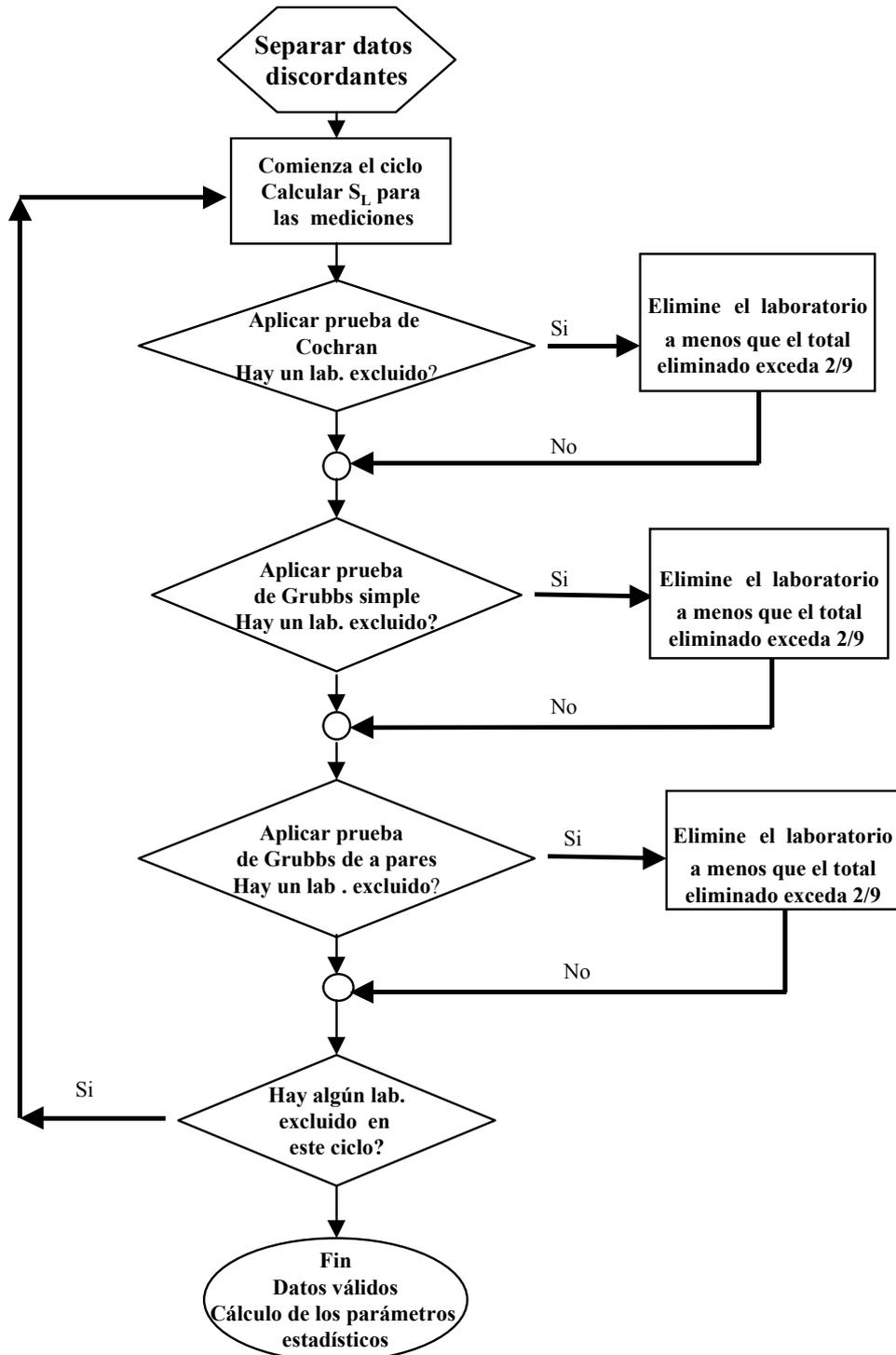
Gráfico 6
Parámetro z - Muestra 3



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
19	4,4
22	7,2

ANEXO 2



ANEXO 3

Definiciones de repetibilidad y reproducibilidad de un método de ensayo

Resultado de un ensayo: Es el valor de una característica obtenido mediante la realización de un método determinado. El método puede especificar que se realicen un cierto número de observaciones y que reporte el promedio como resultado del ensayo. También puede requerir que se apliquen correcciones estándar. Por lo tanto puede suceder que un resultado individual provenga de varios valores observados.

Precisión: Es el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, que se obtuvieron bajo condiciones especificadas.

Repetibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, obtenidos utilizando el mismo método, en idénticos materiales, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo.

Desviación estándar de repetibilidad: Es la desviación estándar de los resultados de un ensayo obtenido en las condiciones mencionadas en el párrafo anterior. Es un parámetro de la dispersión de los resultados de un ensayo en condiciones de repetibilidad.

Valor de repetibilidad r : Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de repetibilidad.

Reproducibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo obtenidos con el mismo método, en idénticos materiales, en diferentes laboratorios, con diferentes operadores y utilizando distintos equipos.

Desviación estándar de la reproducibilidad: Es la desviación estándar de resultados de ensayos obtenidos en condiciones de reproducibilidad. Es un parámetro de la dispersión de la distribución de resultados de un ensayo en condiciones de reproducibilidad.

Valor de reproducibilidad r : Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de reproducibilidad.

Tratamiento de los resultados

Definiciones Generales

n = número de datos

x_i = datos

Valor medio = $x_{1/2}$ = media aritmética = $(\sum x_i) / n$

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

% de desviación respecto del valor medio = $[(x_i - x_{1/2}) / x_{1/2}] 100$

% 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:

$100 \times [1 - (s_b / s)]$ y $100 \times [1 - (s_a / s)]$

El más alto de estos dos decrecimientos porcentuales se compara con el valor crítico de Grubbs para el número de laboratorios considerado (probabilidad = 2,5 %) y cuando lo excede se rechaza, recomenzando el ciclo.

Prueba de Cochran

Dado un conjunto de desviaciones estándar s_i , todas calculadas a partir del mismo número de replicados de resultados de ensayo, el criterio de Cochran resulta:

$$C = s_{\max}^2 / \sum s_i^2$$

Este valor de C se compara con el valor crítico de las correspondientes tablas para un 95% de nivel de confianza.

Se entra en la tabla con el número de observaciones asociadas a cada variancia (triplicado en este caso) y el número de variancias comparadas (número de participantes).

Si C excede el valor crítico tabulado, el dato del laboratorio correspondiente es rechazado y se reinicia el ciclo.

BIBLIOGRAFIA

1. ISO 5725. Parts 1-6 (1994). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
2. ISO - CASCO 322 . Proficiency testing by interlaboratory comparisons.
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. ISO/IEC Guide 43-1
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies. ISO/IEC Guide 43-2
3. ASTM E 691 - 79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
4. Protocol for the design, conduct and interpretation of method - performance studies. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331 - 343 (1995).
5. The international harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories. Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123 - 2144 (1993).
6. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eurachem, Second edition (2000).
7. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland 1993.
8. ASTM D 4059 – 00. Standard Test Method for Analysis of Polychlorinated Biphenyls in Insulating Liquids by Gas Chromatography.