



INTI

Instituto Nacional de
Tecnología Industrial

Premio Nacional a la Calidad 1999
Organismo Certificado ISO 9002

ANEXO DEL INFORME FINAL DEL ENSAYO INTERLABORATORIO

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

Programa de Metrología en Química

**INTI - Parque Tecnológico Miguelete - Colectora Av. Gral Paz 5445
B1650 KNA - C.C. 157 - B1650 WAB - San Martín - Bs.As. Tel-fax: 4713-5311**

1. Límite de detección

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

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

Estos límites de detección están establecidos por las características del método, el cual requiere diluir las muestras de aceite antes de inyectarlas.

2. Límite de cuantificación

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

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

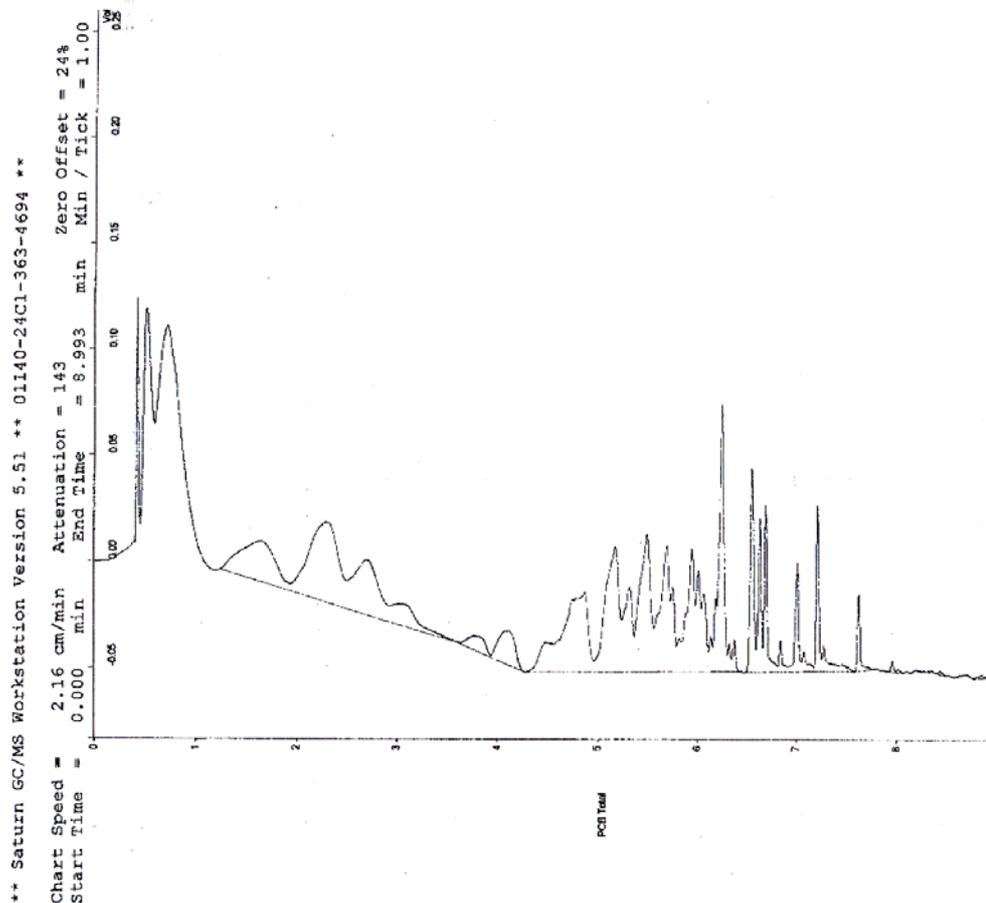
Aplicando la fórmula que se encuentra en el mencionado apartado a una muestra de concentración igual a 1 $\mu\text{g/g}$, se obtiene una reproducibilidad de 0,8 $\mu\text{g/g}$.

Puede verse que la incertidumbre estadística prevista en la norma es muy elevada para las determinaciones cuantitativas a este nivel.

Aplicando la mencionada fórmula a una concentración de aproximadamente 10 $\mu\text{g/g}$, similar a la Muestra 3 enviada en el último ejercicio interlaboratorio, se obtiene una reproducibilidad de 4 $\mu\text{g/g}$. El valor obtenido por los participantes en el ejercicio interlaboratorio fue 2 $\mu\text{g/g}$, lo cual demuestra que la dispersión de datos encontrada es la esperable.

Del mismo modo, como se había mencionado para el límite de detección, este valor de reproducibilidad es intrínseco al método y no es posible mejorarlo a menos que se modifique el método en cuestión o se utilice otro método. A continuación se muestra un cromatograma enviado por un participante para la muestra más diluida.

Puede observarse que en este cromatograma es dificultoso determinar la línea de base y calcular el área en forma confiable, lo que determina una variabilidad en la integración de los picos, y como consecuencia, en el resultado final.



10. Solvente utilizado: Hexano calidad pesticidas.

Se considera que para obtener limites de cuantificación mas bajos sería conveniente utilizar modificaciones de los métodos que se usan habitualmente en el análisis de *trazas* de PCBs en suelos, agua, etc. Estos métodos, en general realizan una extracción previa del PCB en una determinada matriz, con algún solvente orgánico, que puede ser luego concentrado antes de inyectar.

Si se utilizan este tipo de métodos es importante tener en cuenta y evaluar el porcentaje de recuperación obtenido, ya que estas etapas previas generan perdidas del analito de interés.

En INTI se realizaron ensayos utilizando uno de estos métodos. Con este fin se disolvió la muestra en éter de petróleo y se realizaron varias extracciones con acetonitrilo. Luego se realizó una partición con agua y éter de petróleo y se purificó a través de columnas de Florisil.

En estas condiciones se consiguió cuantificar una concentración de 1 ppm con una repetibilidad de aproximada del 10 %.

Este método requiere una implementación cuidadosa y no es apto para mediciones de rutina que deban realizarse con rapidez.

3. Incertidumbre de medición y límites de especificación

Cuando el dato de una medición debe utilizarse para decidir si un producto cumple con determinadas especificaciones, como sería el caso de los aceites de transformador que no deben contener PCBs por encima de una dada concentración, surgen cuestionamientos si el resultado de la medición está muy cercano a ese límite de especificación y se tiene en cuenta la incertidumbre de la misma.

A los efectos de contar con una referencia sobre este tema, se transcriben a continuación las recomendaciones de la Guía ILAC-G8:1996 (International Laboratory Accreditation Cooperation), que se aplican a laboratorios acreditados según la Norma ISO 17025, por los organismos de acreditación agrupados por esta institución.

Guía ILAC-G8:1996. “Declaración de cumplimiento con las especificaciones”

- Esta guía requiere que, cuando se lleva a cabo un análisis de acuerdo a una determinada especificación o el cliente requiere una declaración de cumplimiento, el informe debe contener una afirmación respecto al cumplimiento de la especificación. Existen diferentes casos posibles cuando la incertidumbre influye en la declaración de cumplimiento. Las diferentes posibilidades se discuten a continuación.
- El caso más simple es cuando la especificación establece claramente que el resultado, incluyendo su incertidumbre, no debe caer fuera de los límites de especificación. En este caso (casos 1, 5, 6 y 10 del apéndice A) la declaración de (no) cumplimiento es directa.
- Frecuentemente, la especificación exige una declaración de cumplimiento en el certificado o informe de los resultados, pero no dice nada acerca de cómo afecta la incertidumbre al establecer esta declaración.
En estos casos sería apropiado que el usuario emita un juicio acerca del cumplimiento, basado solamente en el resultado de medición, sin tener en cuenta la incertidumbre. Aquí existe un *riesgo compartido*, ya que el destinatario final del informe asume parte del riesgo de que el producto ensayado no cumpla las especificaciones luego de ser medido con el método acordado. En este caso se supone implícitamente que la incertidumbre del método de medición acordado es aceptable y que puede ser evaluada en caso de ser necesario. Las regulaciones nacionales pueden regir sobre este riesgo compartido debido a la incertidumbre y establecer que sea asumido por solo una de las partes.
- En algunos casos, puede existir un acuerdo entre el cliente y el laboratorio, un código de práctica profesional o una especificación determinada que diga que la incertidumbre puede ser ignorada cuando se evalúa el cumplimiento. En estos casos son válidas las consideraciones hechas en el apartado anterior con relación al riesgo compartido.
- En ausencia de criterios, especificaciones, requerimientos de clientes o códigos de práctica profesional, se recomienda el siguiente tratamiento:
 - a) Si los límites de especificación no son sobrepasados por el resultado, incluyendo al intervalo correspondiente según su incertidumbre expandida

- (con un nivel de confianza 95%) se puede declarar el cumplimiento. (Casos 1 y 6 del apéndice A)
- b) Cuando un límite de especificación superior es superado por el resultado y su intervalo de incertidumbre, se puede declarar el no cumplimiento. (Caso 5 del apéndice A)
 - c) Cuando un límite de especificación inferior no es alcanzado por el resultado y su intervalo de incertidumbre, se puede declarar el no cumplimiento. (Caso 10 del apéndice A)
 - d) Si el valor medido cae suficientemente cerca del límite de especificación de forma tal que su intervalo de incertidumbre se superpone con este límite, no es posible hacer una declaración de cumplimiento o no cumplimiento para ese nivel de confianza. Se debe informar el resultado de la medición y su incertidumbre expandida junto con una afirmación que indique que no se pudo demostrar ni el cumplimiento ni el no cumplimiento. Una afirmación apropiada para estas situaciones (casos 2, 4, 7 y 9 del apéndice A) podría ser, por ejemplo:

El resultado del análisis está por encima (o debajo) del límite de especificación por un margen menor que la incertidumbre de medición. Por lo tanto no es posible hacer una declaración de cumplimiento con un nivel de confianza del 95%. Sin embargo, si resulta aceptable un nivel de confianza menor, esta declaración puede realizarse.

Si la legislación requiere de todas maneras que se realice una decisión de aprobación o rechazo, se puede declarar el cumplimiento (con un nivel de confianza menor que el 95%) en casos como los ejemplificados en los casos 2 y 7 del apéndice A. En los casos 4 y 9 del mencionado apéndice, se puede declarar el no cumplimiento de la especificación (con un nivel de confianza menor que el 95%).

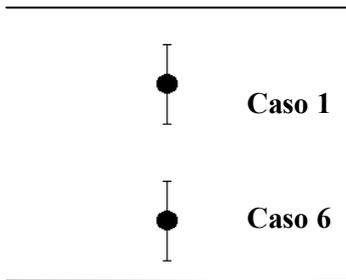
- e) Si el resultado del análisis coincide exactamente con el límite de especificación, no es posible hacer una declaración de cumplimiento o no cumplimiento para ese nivel de confianza. Se debe informar el resultado de la medición y su incertidumbre expandida junto con una afirmación que indique que no se pudo demostrar ni el cumplimiento ni el no cumplimiento. Una afirmación apropiada para estas situaciones (casos 3 y 8 del apéndice A) podría ser, por ejemplo:

El resultado del análisis coincide con el límite de especificación. Por lo tanto no es posible hacer una declaración de cumplimiento con un nivel de confianza del 95%.

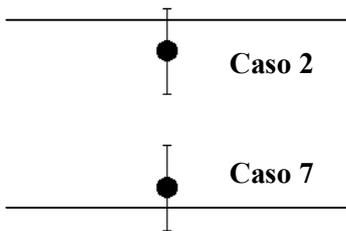
Si la legislación requiere de todas maneras que se realice una decisión de aprobación o rechazo sin tener en cuenta el nivel de confianza, la declaración dependerá de cómo este definido límite de especificación:

- Si el límite de especificación está definido como $<$ o $>$ y el resultado del análisis coincide exactamente con el límite de especificación, se declara el no cumplimiento.
- Si el límite de especificación está definido como \leq o \geq y el resultado del análisis coincide exactamente con el límite de especificación, se declara el cumplimiento.

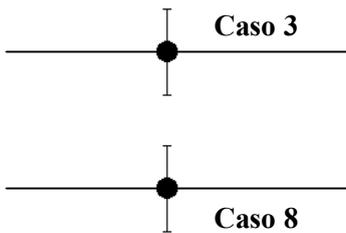
APENDICE A



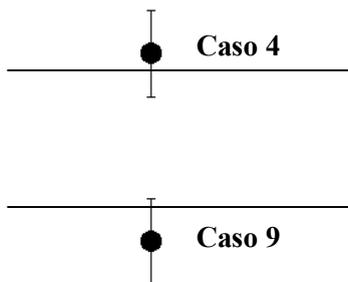
Caso 1 y 6: El producto cumple con la especificación.



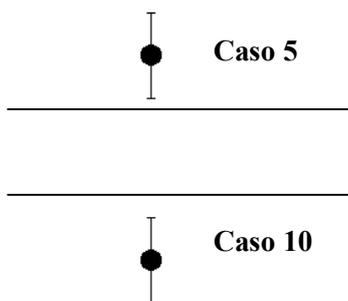
Caso 2 y 7: No es posible establecer si cumple o no. Sin embargo si es aceptable un nivel de confianza menor que el 95% se puede decir que el producto cumple con la especificación.



Caso 3 y 8: El resultado coincide exactamente con el límite de especificación. No es posible establecer si cumple o no. Sin embargo si es aceptable un nivel de confianza menor que el 95% y el límite esta definido como \leq o \geq se puede decir que el producto cumple con la especificación. Si el límite esta definido como $<$ o $>$ se puede decir que el producto no cumple con la especificación.



Caso 4 y 9: No es posible establecer si cumple o no. Sin embargo si es aceptable un nivel de confianza menor que el 95% se puede decir que el producto no cumple con la especificación.



Caso 5 y 10: El producto no cumple con la especificación.