

DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS CLORADOS (TRICLOROETILENO, TETRACLOROETILENO Y 1,1,1-TRICLOROETANO) EN AIRE. MÉTODO DE ADSORCIÓN EN CARBÓN – DESORCIÓN CON DISOLVENTE / CROMATOGRAFÍA DE GASES

MTA/MA – 013/A16



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO

Título:

Determinación de hidrocarburos clorados (tricloroetileno, tetracloroetileno y 1,1,1-tricloroetano) en aire. Método de adsorción en carbón - Desorción con disolvente / Cromatografía de gases

Autor:

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)

Dirección y Coordinación de la colección:

Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - Vizcaya

Edita:

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)
C/ Torrelaguna, 73 - 28027 Madrid
Tel. 91 363 41 00, fax 91 363 43 27
www.insht.es

Composición:

Servicio de Ediciones y Publicaciones del INSHT

Edición:

Madrid, diciembre 2016

NIPO (en línea): 272-16-055-5

Hipervínculos:

El INSHT no es responsable ni garantiza la exactitud de la información en los sitios web que no son de su propiedad. Asimismo la inclusión de un hipervínculo no implica aprobación por parte del INSHT del sitio web, del propietario del mismo o de cualquier contenido específico al que aquel redirija

Organismos participantes en el Programa Nacional de Normalización de Métodos de Toma de Muestra y Análisis:

- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
- Centro Nacional de Condiciones de Trabajo - Barcelona
- Centro Nacional de Medios de Protección - Sevilla
- Centro Nacional de Nuevas Tecnologías - Madrid
- Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - Vizcaya

Catálogo general de publicaciones oficiales:

<http://publicacionesoficiales.boe.es>

Catálogo de publicaciones del INSHT:

<http://www.insht.es/catalogopublicaciones/>





DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS CLORADOS (TRICLOROETILENO, TETRACLOROETILENO Y 1,1,1-TRICLOROETANO) EN AIRE. MÉTODO DE ADSORCIÓN EN CARBÓN – DESORCIÓN CON DISOLVENTE / CROMATOGRAFÍA DE GASES

Palabras clave: hidrocarburos clorados, tricloroetileno, tetracloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, aire, cromatografía de gases.

1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Se describe en este método el procedimiento a seguir y el equipo necesario para la determinación de concentraciones de vapores en aire de una mezcla de hidrocarburos clorados presentes en los lugares de trabajo, mediante la captación en tubo conteniendo como adsorbente carbón activo y análisis por cromatografía de gases.

Siguiendo los criterios indicados en el protocolo de validación del INSHT (11.1) y de acuerdo con lo recogido en la normativa europea sobre la materia (11.2), el método se ha validado en un intervalo de concentraciones que corresponden aproximadamente a la décima parte y al doble de valor límite ambiental de exposición diaria (11.3) para muestras de 10 litros de aire captadas a 0,2 l/min. Los datos de la validación se incluyen en el anexo A.

Este método también se podría utilizar en un intervalo de concentraciones más amplio que el indicado anteriormente. En cualquier caso, el límite superior del intervalo útil depende de la capacidad de adsorción del carbón, que se establece en función del volumen de ruptura (véase la tabla A.1 del anexo A), mientras que el límite inferior depende de una serie de factores tales como blancos de muestra y reactivos, recuperación analítica y nivel de ruido del detector.

Este método de toma de muestras y análisis se ha desarrollado para determinar concentraciones medias ponderadas en el tiempo de hidrocarburos clorados en aire, en tomas de muestras personales y en lugares fijos. Por ello, puede ser utilizado para realizar mediciones de comparación con los valores límite de exposición profesional y mediciones periódicas (11.4 y 11.5). También podría utilizarse para realizar mediciones de evaluación inicial de la concentración media ponderada en el tiempo (11.4).

2 DEFINICIONES

Para el objetivo de este método de toma de muestras y análisis se incluyen las siguientes definiciones provenientes de la norma UNE-EN 1540 (11.6):

2.1 Volumen de ruptura

Es el volumen de aire contaminado que puede pasarse a través de la primera sección del tubo de muestreo, antes de que la concentración de contaminante en el aire eluyente alcance el 5% de la concentración de entrada.

2.2 Intervalo de medida

Intervalo de concentración para el que la incertidumbre de un método de medida está dentro de los límites especificados.

2.3 Procedimiento de medida

Conjunto de operaciones descritas específicamente para el muestreo y el análisis de los agentes químicos o biológicos en el aire.

2.4 Sesgo

Es la desviación del resultado obtenido aplicando un método de medida con respecto a la concentración de referencia.

NOTA:

La concentración de referencia puede ser, por ejemplo, el valor certificado de un material de referencia, la concentración de una atmósfera de ensayo patrón o el valor diana de una comparación interlaboratorios.

2.5 Precisión

Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos aplicando el método repetidas veces, bajo condiciones determinadas.

2.6 Límite de detección, LOD

Cantidad menor de un analito que se puede detectar con un nivel de confianza dado.

NOTA 1:

El límite de detección puede calcularse como tres veces la desviación típica de las medidas del blanco.

NOTA 2:

El límite de detección puede utilizarse como un valor umbral para afirmar la presencia de una sustancia con un nivel de confianza dado.

2.7 Límite de cuantificación, LOQ

Cantidad menor de un analito que se puede cuantificar con un nivel de confianza dado.

NOTA 1:

El límite de cuantificación se puede calcular como la cantidad de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco más diez veces la desviación típica de las medidas de un blanco.

NOTA 2:

El valor del LOQ se puede utilizar como un valor umbral para garantizar la exactitud de la medida de una sustancia.

2.8 Incertidumbre de medida

Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de valores que podrían ser razonablemente atribuidos a la concentración de agente químico en aire.

3 FUNDAMENTO DEL METODO

La muestra se recoge haciendo pasar, con la ayuda de una bomba de muestreo personal, un volumen de aire determinado a través de un tubo relleno de carbón activo, quedando los vapores de los hidrocarburos clorados retenidos en el adsorbente.

La muestra se desorbe con 1 ml de sulfuro de carbono que contiene 1 µl de n-propilbenceno como patrón interno. La disolución resultante se analiza en un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama.

A partir de la cantidad de hidrocarburos clorados presente en la muestra y del volumen de aire muestreado se calculan las concentraciones de los hidrocarburos en aire.

4 REACTIVOS Y PRODUCTOS**4.1 Gases****4.1.1 Hidrógeno purificado****4.1.2 Aire sintético puro****4.1.3 Helio****4.1.4 Nitrógeno****4.2 Reactivos**

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica.

Las indicaciones de peligro asignadas a cada reactivo se recogen en el Reglamento (CE) nº 1272/2008 sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias y mezclas (11.7).

4.2.1 Tricloroetileno [C₂HCl₃] Nº CAS 79-01-6

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA CANCERÍGENA.

4.2.2 Tetracloroetileno [C₂Cl₄] Nº CAS 127-18-4

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA NOCIVA.

4.2.3 1,1,1-Tricloroetano [C₂H₃Cl₃] Nº CAS 71-55-6

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA NOCIVA.

4.2.4 n-Propilbenceno [C₉H₁₂] Nº CAS 103-65-1

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA IRRITANTE.

4.2.5 Sulfuro de carbono [CS₂] Nº CAS 75-15-0 exento de compuestos que coeluyan con los analitos de interés.

PRECAUCIÓN: SUSTANCIA FÁCILMENTE INFLAMABLE Y TÓXICA.

4.3 Disoluciones

4.3.1 Disolución de desorción: sulfuro de carbono conteniendo n-propilbenceno como patrón interno en una concentración de 1 µl/ml de disolución. Se prepara en un matraz aforado de 100 ml de capacidad, diluyendo 0,1 ml de n-propilbenceno en sulfuro de carbono.

4.3.2 Disolución Primaria (A). Se prepara en un vial de 2 ml, pesando 500 µl de sulfuro de carbono, 55 µl de 1,1,1-tricloroetano, 5 µl de tricloroetileno y 14 µl de tetracloroetileno. La concentración de cada analito, en % en peso, es de 9,95% de 1,1,1-tricloroetano, 1,01% de tricloroetileno y 3,11% de tetracloroetileno.

4.3.3 Disolución Primaria (B). Se prepara en un vial de 2 ml, pesando 200 µl de sulfuro de carbono, 340 µl de 1,1,1-tricloroetano, 30 µl de tricloroetileno y 90 µl de tetracloroetileno. La concentración de cada analito, en % en peso, es de 50,66% de 1,1,1-tricloroetano, 4,86% de tricloroetileno y 16,48% de tetracloroetileno.

4.3.4 Disoluciones patrón para la calibración. Se preparan, al menos, ocho disoluciones patrón adicionando diferentes alícuotas, en el intervalo de 2 µl a 20 µl de la disolución primaria (A) y en el intervalo de 2 µl a 25 µl de la disolución primaria (B), a viales que contienen 1 ml de la disolución de desorción (véase el apartado 4.3.1) y la primera sección de un tubo de muestreo sin usar (véase el apartado 5.1.3), para cubrir el intervalo de aplicación del método.

Todas las disoluciones patrón han sido preparadas llevando a cabo un control gravimétrico, con balanza de precisión, de las mediciones volumétricas de las alícuotas adicionadas. La concentración de los patrones en las disoluciones patrón se expresa en mg/ml.

NOTA 1:

El control gravimétrico de las mediciones volumétricas mejora la calibración y por ende la calidad de los resultados analíticos, ya que corrige las principales fuentes de error de dichas mediciones. Alternativamente las disoluciones pueden ser preparadas sin control gravimétrico utilizando únicamente microjeringas y material volumétrico calibrado.

NOTA 2:

Las disoluciones patrón para la calibración pueden ser preparadas sin tener en cuenta el efecto del adsorbente, es decir sin contener la primera sección del tubo de muestreo. En este caso, los resultados de las muestras reales deben ser corregidos con la recuperación analítica (véase ecuación 2 del apartado 9.2).

5 APARATOS Y MATERIAL

5.1 Aparatos y material para la toma de muestra

5.1.1 Bomba de muestreo capaz de mantener un funcionamiento continuado durante el tiempo de muestreo. El caudal de la bomba ha de mantenerse constante dentro de un intervalo de $\pm 5\%$ (11.8).

Para conectar la bomba y el muestreador se utilizará un tubo de goma o plástico de longitud y diámetro adecuados, a fin de evitar estrangulamientos y fugas en las conexiones.

5.1.2 Medidor de caudal calibrado, capaz de medir el caudal de la bomba dentro del 5% del valor requerido.

NOTA:

Es recomendable la utilización de un medidor de caudal de burbuja ya que sus lecturas son independientes de la temperatura y de la presión atmosférica.

5.1.3 Tubos de muestreo con los dos extremos cerrados a la llama, de 7 cm de longitud, 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, conteniendo dos secciones de carbón activo separadas por una porción de espuma de poliuretano de 2 mm. La primera sección contiene 100 mg de carbón activo de 20/40 mallas y la segunda 50 mg. Entre el extremo de salida del tubo y la segunda sección se coloca una porción de 3 mm de espuma de poliuretano. Delante de la primera sección se coloca un tapón de lana de vidrio silanizada.

Los tubos deberán disponer de tapones de polietileno que ajusten bien, para prevenir fugas durante el transporte y almacenamiento de las muestras.

5.2 Aparatos y material para el análisis

5.2.1 Cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama y una columna cromatográfica de sílice fundida de 25 m de longitud y 0,2 mm de diámetro interno, de FFAP o cualquier otra capaz de separar los analitos de interés.

5.2.2 Sistema informático para el control instrumental y el tratamiento de señales y datos.

5.2.3 Pipetas y material volumétrico de precisión.

5.2.4 Microjeringas de precisión.

5.2.5 Viales de boca ancha de 2 ml de capacidad, con tapones de sellado de aluminio y junta de goma recubierta de politetrafluoroetileno.

5.2.6 Balanza analítica con una resolución de $\pm 1 \mu\text{g}$.

6 TOMA DE MUESTRA

6.1 Tiempo de muestreo

El tiempo de muestreo será apropiado para el objeto de la medición y deberá permitir la determinación del analito con una incertidumbre expandida aceptable. Se recomienda un tiempo de muestreo de 50 minutos a un caudal de 0,2 l/min (véase tabla A.1 del anexo A).

6.2 Procedimiento de muestreo

6.2.1 Se calibra la bomba de muestreo al caudal requerido, empleando un medidor de caudal y un tubo de muestreo, en condiciones representativas de la toma de muestra.

NOTA:

El tubo utilizado para la calibración no se debe emplear para otro fin, por ejemplo, como blanco de campo o para la toma de muestra.

6.2.2 Antes de comenzar el muestreo, se rompen los extremos del tubo de muestreo y se conecta a la bomba mediante un tubo flexible, de tal forma que la sección menor del tubo sea la más próxima a la bomba. Para muestreos personales se coloca el tubo en la zona respiratoria del trabajador, por ejemplo, sujeto a la solapa, y la bomba se sujeta en el cinturón o en otro lugar apropiado de la ropa del trabajador evitando estrangulamientos del tubo flexible.

Para mediciones en un punto fijo se debe elegir una localización adecuada para el muestreo (11.5).

6.2.3 Para iniciar el muestreo se pone en marcha la bomba y se anota la hora de comienzo del mismo.

6.2.4 Al finalizar la toma de muestra se anota el tiempo transcurrido desde el inicio del muestreo. Se desconec-

ta la bomba y se retira el tubo de muestreo. Se cierran ambos extremos con tapones de polietileno para evitar pérdidas o contaminaciones durante su traslado al laboratorio. Se anota la referencia de la muestra y todos los datos relativos al muestreo.

6.2.5 Con el mismo tubo utilizado en la calibración previa se verifica y anota el caudal de la bomba tras el muestreo. La muestra se considera no válida cuando la diferencia entre los caudales medidos antes y después de la toma de muestra supera el 5%.

6.2.6 Por cada lote de muestras se adjuntaran uno o dos tubos en blanco del mismo lote que los utilizados en el muestreo, que serán etiquetados como blanco de campo. Estos tubos habrán sido sometidos a las mismas manipulaciones que las muestras, excepto que no se les ha hecho pasar aire a su través. Se recomienda un blanco de campo por cada 10 muestras.

6.2.7 Durante el transporte, las muestras no se deben someter a temperaturas elevadas, y debe impedirse el contacto con productos que puedan contener componentes orgánicos volátiles.

6.2.8 Las muestras se enviarán lo antes posible al laboratorio, pudiéndose almacenar a temperatura ambiente. El análisis se llevará a cabo dentro de los 14 días siguientes a la toma de muestra (véase la tabla A.6 del anexo A).

7 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

7.1 Preparación de la muestra

- Se hace una muesca enfrente de la primera sección del tubo de carbón y se rompe el tubo.
- Se saca y se desecha la lana de vidrio.
- Se transfiere la primera sección del tubo a un vial y se añade 1 ml de la disolución de desorción (véase 4.3.1), cerrándolo inmediatamente.
- Se agita el vial ocasionalmente durante unos 30 minutos.

La muestra así preparada está lista para su análisis cromatográfico. Se repite el mismo procedimiento para la segunda sección del tubo utilizando otro vial.

7.2 Condiciones de análisis

Las condiciones de trabajo para el cromatógrafo de gases son las siguientes:

Temperatura del inyector	230 °C
Temperatura del horno	100 °C
Temperatura del detector	250 °C
Gas portador helio	(división de caudal 1/80)
Hidrógeno	40 ml/min
Aire sintético	400 ml/min
Volumen de inyección	1 µl

7.3 Análisis de la muestra

Las disoluciones patrón, las muestras y los blancos se analizan en las condiciones descritas en el apartado 7.2. Las áreas de los picos cromatográficos correspondientes a los analitos y al patrón interno se miden con el sistema informático de tratamiento de datos.

7.4 Calibración

La concentración de los patrones de calibración deberá cubrir el intervalo de aplicación del método:

Tricloroetileno	0,06 mg/ml a 1,20 mg/ml
Tetracloroetileno	0,16 mg/ml a 3,30 mg/ml
1,1,1-Tricloroetano	0,50 mg/ml a 10,00 mg/ml

Para cada hidrocarburo clorado se establece la función de calibración lineal, en base a la concentración (c) y de la respuesta analítica relativa (relación de áreas entre el analito y el patrón interno) de acuerdo con la ecuación (1):

$$A = (a \times c) + b \quad (1)$$

donde:

- A es la respuesta analítica obtenida en el análisis de cada patrón;
- a es la pendiente de la recta de calibración;
- c es la concentración de analito en cada patrón, en mg/ml; y
- b es la ordenada en el origen de la recta de calibración.

NOTA 1:

Una vez comprobado que la calibración es lineal en el intervalo de aplicación del método, se puede utilizar una función de calibración, con al menos tres patrones, en un intervalo reducido, por ejemplo entre el 50% y el 150% de la concentración esperada (11.9).

NOTA 2:

El ajuste lineal indicado anteriormente, en base a la concentración absoluta del analito y su respuesta relativa, debe ser considerado como una referencia válida pero no obligatoria. En cualquier caso, se recomienda que dicho ajuste, así como el cálculo de la concentración de la muestra, se realice de acuerdo con los criterios del sistema de tratamiento de datos (véase apartado 5.2.2) para garantizar la integridad de los datos cromatográficos.

7.5 Recuperación analítica

Para la aplicación de este procedimiento no es necesario realizar el cálculo de la recuperación analítica, si las disoluciones patrón para la calibración contienen el adsorbente, ya que el efecto del mismo está incluido en la calibración.

Cuando las disoluciones patrón para la calibración no contienen carbón activo, es necesario calcular la recuperación analítica.

8 CONTROL DE CALIDAD

Los equipos e instrumentos utilizados durante el análisis deben estar incluidos en un programa de mantenimiento, calibración y control de calidad debidamente documentado y recogido en el procedimiento de trabajo.

El laboratorio debería disponer de un sistema de control de calidad interno que permita identificar y actuar ante situaciones donde la calidad de las determinaciones del laboratorio pueda verse comprometida. Así mismo, es conveniente que el laboratorio participe en programas de control de calidad externos donde pueda contrastar la calidad de sus determinaciones analíticas.

9 CÁLCULOS

9.1 Determinación de la cantidad de analito en la muestra

La concentración de analito en la muestra, en mg/ml, se obtiene por interpolación del valor de la respuesta analítica en la recta de calibrado establecida en el apartado 7.4.

La cantidad de analito en la muestra, en mg, se calcula de acuerdo con la expresión (2):

$$m = \frac{C_m \times V_d}{RA} \quad (2)$$

donde:

m es la cantidad de analito presente en la muestra, en mg;

C_m es la concentración de analito en la disolución resultante de la desorción de la muestra, en mg/ml;

V_d es el volumen de disolución de desorción, en ml; y

RA es la recuperación analítica, en tanto por uno.

Cuando el efecto del adsorbente está incluido en la calibración, RA = 1.

9.2 Determinación de la concentración de analito en aire

Se calcula la concentración de analito en aire, en miligramos por metro cúbico, de acuerdo con la ecuación (3):

$$C = \frac{m}{V} \quad (3)$$

donde:

C es la concentración de analito en aire, en mg/m³;

m es la cantidad de analito en la muestra, en mg;

V es el volumen de aire, en m³.

Si se desea obtener la concentración en aire muestreado, expresada en mililitros por metro cúbico (ppm), se aplica la expresión (4):

$$C \text{ (ppm)} = C \times \frac{24,0}{M} \times \frac{101,3}{P} \times \frac{t + 273,15}{293,15} \quad (4)$$

donde:

C es la concentración en aire, en mg/m³;

P es la presión, en kPa (10³ N/m²), del aire;

t es la temperatura del aire, en °C;

M es el peso molecular del analito, en g/mol; y

24,0 es el volumen molar a 20 °C y 101,3 kPa.

9.3 Expresión del resultado final

Se recomienda que la concentración del agente químico en aire se indique junto con su incertidumbre expandida, U, como:

$$C \text{ (mg/m}^3\text{)} \pm U\% \text{ (k=2)}$$

donde:

C es la concentración de analito en aire, en mg/m³;

U es la incertidumbre expandida, en %; y

K es el factor de cobertura para un nivel de confianza dado (k=2 supone un nivel de confianza del 95%).

NOTA:

Conviene indicar el procedimiento utilizado para calcular la incertidumbre expandida y el factor de cobertura seleccionado. El valor numérico de la incertidumbre debe expresarse, como máximo, con dos cifras significativas. El valor numérico de la concentración del agente químico en el aire debe redondearse a la menor cifra significativa de la incertidumbre expandida en valor absoluto.

10 CARACTERÍSTICAS DE FUNCIONAMIENTO DEL MÉTODO

Las características de funcionamiento del método se han estimado a partir de los datos obtenidos en la validación del mismo (véase el anexo A) utilizando tubos de muestreo expuestos en atmósferas de hidrocarburos clorados.

10.1 Los intervalos de aplicación para los cuales ha sido validado el método son:

Tricloroetileno	5 mg/m ³ a 115 mg/m ³
Tetracloroetileno	15 mg/m ³ a 350 mg/m ³
1,1,1-Tricloroetano	50 mg/m ³ a 875 mg/m ³

10.2 La recuperación analítica de los hidrocarburos clorados es total y constante en el intervalo de aplicación (véase A.2).

10.3 Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) del método analítico estimados siguiendo el criterio de la IUPAC (11.10), como tres y diez veces respectivamente la desviación típica de los resultados obtenidos del análisis de diez disoluciones patrón conteniendo 100 mg de carbón activo adicionadas con cantidades próximas a los límites de detección esperados, son (véase A.7):

	LOD ($\mu\text{g}/\text{muestra}$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{muestra}$)
Tricloroetileno	1,58	5,27
Tetracloroetileno	1,28	4,27
1,1,1-Tricloroetano	0,91	3,03

10.4 La incertidumbre expandida asociada a la medida de la concentración de los hidrocarburos clorados en aire en el intervalo de aplicación del método es:

Tricloroetileno	U = 13% (k=2)
Tetracloroetileno	U = 14% (k=2)
1,1,1-Tricloroetano	U = 12% (k=2)

11 BIBLIOGRAFÍA

11.1 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. MTA/PV - I (3) / 12. "Protocolo de validación de los métodos de medida de gases y vapores orgánicos que utilizan muestreadores por aspiración."

11.2 UNE-EN 1076. "Exposición en el lugar de trabajo. Procedimientos de medida de gases y vapores que utilizan muestreadores por aspiración. Requisitos y métodos de ensayo"

11.3 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Límites de exposición profesional para Agentes Químicos en España Ministerio de Empleo y Seguridad Social.

11.4 UNE-EN 482. "Exposición en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos para la medición de agentes químicos."

11.5 UNE-EN 689. "Atmósferas en el lugar de trabajo. Directrices para la evaluación de la exposición por inhalación de agentes químicos para la comparación con los valores límite y estrategia de la medición."

11.6 UNE-EN 1540. "Exposición en el lugar de trabajo – Terminología."

11.7 Reglamento (CE) 1272/2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas (Reglamento CLP).

11.8 UNE-EN ISO 13137. "Atmósferas en los puestos de trabajo. Bombas para el muestreo personal de los agentes químicos. Requisitos y métodos de ensayo"

11.9 International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). "Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis". Technical Report. Pure Appl. Chem. Vol 74, N° 5, pp 835-855, 2002.

11.10 CURRIE, L. A. "Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities" (IUPAC Recommendations 1995) Pure & Appl Chem, 6,10,1995, pp 1699-1723.

11.11 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Criterios y Recomendaciones. CR 05/2009 "Determinación de la incertidumbre de medida de agentes químicos. Aspectos generales"

11.12 Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Criterios y Recomendaciones. CR 06/2009 "Determinación de la incertidumbre de medida de agentes químicos. Incertidumbre de medida de gases y vapores. Parte 1 – Muestreo activo y desorción con disolvente."

11.13 Comité Europeo de Normalización (CEN). Project BC/CEN/ENTR/000/2002-16—Analytical Methods for Chemical Agents—Final Report, Sankt Augustin, Germany, 27 June 2005. Brussels: CEN, 2005.

ANEXO A

Resumen de los datos de validación

La validación del método se ha llevado a cabo siguiendo los criterios establecidos en el "Protocolo de validación de los métodos de medida de gases y vapores orgánicos que utilizan muestreadores por aspiración" (11.1) y el contenido de la normativa sobre el funcionamiento general de los procedimientos de medida de gases y vapores que utilizan muestreadores por aspiración (11.2).

Para la validación se ha utilizado una instalación de atmósferas controladas que permite realizar los ensayos a diferentes niveles de concentración, temperatura y humedad. La generación de la atmósfera de ensayo se ha llevado a cabo utilizando un sistema dinámico de inyección de una mezcla de los hidrocarburos clorados en una corriente de aire.

A continuación se muestran los ensayos llevados a cabo y los resultados obtenidos en el proceso de validación:

A.1 Volumen de ruptura

El volumen de ruptura es un parámetro que permite estimar el volumen de muestreo recomendable para el método.

Para determinar el cálculo del volumen de ruptura se genera una atmósfera de ensayo a una concentración de 2 VLA del agente químico, con una humedad relativa de $(80 \pm 5)\%$ y a una temperatura $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, y se hace pasar el aire procedente de la atmósfera de ensayo, a un caudal constante, a través de la primera sección de un tubo adsorbente conectado directamente o por medio de una válvula de inyección de gases apropiada, a un detector adecuado.

La tabla A.1 muestra, para cada analito, el volumen de ruptura obtenido.

Tabla A.1
Volumen de ruptura

Compuesto	C (mg/m ³)	HR (%)	Q _{tm} (l/min)	V _r (l)	
Tricloroetileno	150,43	82,3	0,197	>60	Obtenido de forma individual
Tetracloroetileno	370,58	79,3	0,196	>60	Obtenido de forma individual
1,1,1-Tricloroetano	1088,58	81,5	0,202	15	Obtenido de forma individual
Tricloroetileno	110,60	78	0,194	>60	Obtenido para la mezcla de los tres compuestos
Tetracloroetileno	336,73			>60	
1,1,1-Tricloroetano	877,17			20	

C es la concentración generada en la atmósfera de ensayo;

HR es la humedad relativa de la atmósfera de ensayo;

Q_{tm} es el caudal de muestreo; y

V_r es el volumen de ruptura.

En función del volumen de ruptura obtenido para la mezcla de los tres hidrocarburos (20 l) se establecen las condiciones de muestreo, considerando que el volumen de muestreo recomendado deberá ser inferior a los 2/3 del volumen de ruptura calculado.

A.2 Recuperación analítica

La determinación de la recuperación analítica se ha llevado a cabo por comparación de las funciones de calibración lineal forzadas por el origen (0,0), de dos series de disoluciones patrón. La primera serie (Calibración S2C) se ha preparado exclusivamente en la disolución de desorción, mientras que la otra serie (Calibración TCA/S2C) se ha preparado en disoluciones que contienen 100 mg de carbón activo.

La tabla A.2 muestra los resultados de recuperación analítica obtenidos como el cociente entre la pendiente de la calibración conteniendo carbón activo y la pendiente de la calibración sin carbón activo.

Tabla A.2

Recuperación Analítica

Compuesto	Intervalo concentraciones (mg/ml)	n	Calibración S2C		Calibración TCA/S2C		RA (%)
			Pendiente	R ²	Pendiente	R ²	
Tricloroetileno	0,05 – 1,35	9	2059	0,9998	2098	0,999	101,9
Tetracloroetileno	0,14 – 3,70	9	1835	0,9998	1861	0,999	101,4
1,1,1-Tricloroetano	0,47 – 12,70	9	2068	0,9998	2121	0,999	102,6

n es el número de patrones;

R es el coeficiente de correlación lineal; y

RA es la recuperación analítica.

A.3 Influencia de la concentración

Se han recogido seis muestras de cada una de las siguientes atmósferas de ensayo:

- Concentración de cada hidrocarburo: 1/10 VLA, 1/2 VLA, 1 VLA y 2 VLA;
- Caudal de muestreo: 0,2 l/min;
- Tiempo de muestreo: 50 minutos;
- Humedad relativa del aire: (50 ± 5)%;
- Temperatura del aire: (20 ± 2) °C.

La tabla A.3 muestra, para cada analito y concentración, los resultados obtenidos.

Tabla A.3

Efecto de la concentración

Compuesto	C (mg/m ³)	n	C _R (mg/m ³)	CV (%)	R (%)
Tricloroetileno	113,29	6	111,72	0,75	98,6
Tetracloroetileno	345,81		332,53	1,01	96,2
1,1,1-Tricloroetano	874,08		860,24	0,59	98,4
Tricloroetileno	58,22	6	55,11	1,73	94,7
Tetracloroetileno	178,06		164,92	1,81	92,6
1,1,1-Tricloroetano	459,23		440,57	1,72	95,9
Tricloroetileno	28,00	6	26,70	1,17	95,4
Tetracloroetileno	82,46		77,48	1,49	94,0
1,1,1-Tricloroetano	253,58		243,36	1,12	96,0
Tricloroetileno	5,88	6	5,80	1,20	98,7
Tetracloroetileno	15,92		15,54	1,39	97,6
1,1,1-Tricloroetano	53,74		52,77	1,02	98,2

C Concentración generada en la atmósfera de ensayo;

C_R Concentración media de las muestras replicadas; y

R Recuperación obtenida como la relación entre la concentración media de las muestras replicadas y la concentración generada en la atmósfera.

A.4 Influencia de la temperatura

Se han expuesto seis tubos de muestreo en cada una de las siguientes atmósferas:

- Concentración de cada hidrocarburo: 2 VLA;
- Caudal de muestreo: 0,2 l/min;
- Tiempo de muestreo: 50 minutos;
- Humedad relativa del aire: $(50 \pm 5)\%$;
- Temperatura del aire: $(15 \pm 2)^\circ\text{C}$ y $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$.

La tabla A.4 muestra, para cada analito y temperatura, los resultados obtenidos.

Tabla A.4

Efecto de la temperatura

Compuesto	C (mg/m ³)	T ^a (°C)	n	C _R (mg/m ³)	CV (%)	R (%)
Tricloroetileno	119,99	14,8	6	120,49	1,91	100,4
Tetracloroetileno	366,97			362,34	2,47	98,7
1,1,1-Tricloroetano	946,42			959,57	1,40	101,4
Tricloroetileno	116,75	30,7	6	113,58	0,96	97,3
Tetracloroetileno	361,35			345,31	1,44	95,6
1,1,1-Tricloroetano	914,85			893,24	1,03	97,6

C Concentración generada en la atmósfera de ensayo;

T Temperatura de la atmósfera de ensayo;

C_R Concentración media de las muestras replicadas; y

R Recuperación obtenida como la relación entre la concentración media de las muestras replicadas y la concentración generada en la atmósfera.

A.5 Influencia de la humedad relativa del aire

Se han expuesto seis tubos de muestreo en cada una de las siguientes atmósferas:

- Concentración de cada hidrocarburo: 0,1 VLA y 2 VLA;
- Caudal de muestreo: 0,2 l/min;
- Tiempo de muestreo: 50 minutos;
- Humedad relativa del aire: $(20 \pm 5)\%$ y $(80 \pm 5)\%$;
- Temperatura del aire: $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

La tabla A.5 muestra, para cada analito y combinación concentración/humedad, los resultados obtenidos.

Tabla A.5

Efecto de la humedad

Compuesto	C (mg/m ³)	HR (%)	n	C _R (mg/m ³)	CV (%)	R (%)
Tricloroetileno	120,82	80,7	6	117,75	0,54	97,5
Tetracloroetileno	373,93			358,54	0,84	95,9
1,1,1-Tricloroetano	946,69			920,25	0,59	97,2

Compuesto	C (mg/m ³)	HR (%)	n	C _R (mg/m ³)	CV (%)	R (%)
Tricloroetileno	5,86			5,64	0,59	96,3
Tetracloroetileno	15,95	81,7	6	15,01	0,78	94,1
1,1,1-Tricloroetano	53,31			52,17	0,69	97,9
Tricloroetileno	113,22			112,62	0,64	99,5
Tetracloroetileno	341,81	19,4	6	331,87	1,06	97,1
1,1,1-Tricloroetano	897,64			891,45	0,90	99,3
Tricloroetileno	5,62			5,65	0,71	100,5
Tetracloroetileno	15,22	20,5	6	15,10	1,53	99,2
1,1,1-Tricloroetano	51,38			50,59	0,52	98,5

C Concentración generada en la atmósfera de ensayo;

HR Humedad relativa de la atmósfera de ensayo;

C_R Concentración media de las muestras replicadas; y

R Recuperación obtenida como la relación entre la concentración media de las muestras replicadas y la concentración generada en la atmósfera.

En las condiciones de humedad relativa del 80 %, se han expuesto seis muestreadores más a una concentración de 0,1 VLA y otros seis muestreadores a una concentración de 2 VLA. Estos muestreadores se conservan a temperatura ambiente y se analizan al cabo de 14 días.

A.6 Efecto del almacenamiento

Este ensayo forma parte del ensayo descrito en el apartado A.5. La tabla A.6 muestra, para cada analito y concentración, los resultados obtenidos.

Tabla A.6

Efecto del almacenamiento

Compuesto	C _R ⁽¹⁾ (mg/m ³)	n	C _R ⁽²⁾ (mg/m ³)	n	Dif. (%)
Tricloroetileno	117,75		118,23		+ 0,40
Tetracloroetileno	358,54	6	346,91	6	- 3,24
1,1,1-Tricloroetano	920,25		922,08		+ 0,20
Tricloroetileno	5,64		5,76		+ 2,00
Tetracloroetileno	15,01	6	15,29	6	+ 1,86
1,1,1-Tricloroetano	52,17		52,62		+ 0,86

C_R⁽¹⁾ Concentración media recuperada de las muestras analizadas inmediatamente (véase A.5);

C_R⁽²⁾ Concentración media recuperada de las muestras analizadas al cabo de 14 días almacenadas a temperatura ambiente; y

Dif. Diferencia relativa entre la recuperación media de las muestras analizadas después del periodo de almacenamiento y las analizadas inmediatamente, expresada en %.

A.7 Estimación de los límites de detección y cuantificación

El límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) analíticos se han determinado siguiendo los criterios de la IUPAC (11.10), como tres y diez veces respectivamente la desviación típica de los resultados obtenidos del análisis de diez

disoluciones patrón conteniendo carbón activo adicionados con 10 µl, con control gravimétrico, de una disolución de 1,311 mg/g de tricloroetileno, 2,442 mg/g de tetracloroetileno y 1,730 mg/g de 1,1,1-tricloroetano.

La tabla A.7 muestra los límites de detección y cuantificación para el análisis de los hidrocarburos clorados.

Tabla A.7

Límites de detección y cuantificación analíticos

Compuesto	m (µg)	n	s	LOD (µg/muestra)	LOQ (µg/muestra)
Tricloroetileno	17	10	0,5271	1,58	5,27
Tetracloroetileno	33	10	0,4269	1,28	4,27
1,1,1-Tricloroetano	23	10	0,3027	0,91	3,03

m es la cantidad de hidrocarburo clorado adicionada las disoluciones patrón;

n es el número de disoluciones patrón; y

s es la desviación típica.

A.8 Cálculo de la incertidumbre de medida

Las principales componentes de incertidumbre en la medida de la concentración de hidrocarburos clorados en aire, utilizando para la toma de muestra un muestreador por aspiración, son las asociadas al volumen de aire muestreado, a la determinación de la masa analizada, a la recuperación analítica y a los factores de influencia que contribuirán de forma significativa a la incertidumbre de medida.

La tabla A.8 recoge, para cada hidrocarburo clorado, la incertidumbre de medida obtenida en la validación del MTA. Las fórmulas de cálculo de la incertidumbre asociada a cada una de las componentes están recogidas en el "Protocolo de validación de los métodos de medida de gases y vapores orgánicos que utilizan muestreadores por aspiración" (11.1).

Tabla A.8

Incertidumbre de medida obtenida en la validación del MTA

Componente de incertidumbre	TRICLORO-ETILENO	TETRACLORO-ETILENO	1,1,1-TRICLOROETANO	Observaciones
Volumen de aire muestreado				
Medida del caudal	0,736%	0,736%	0,736%	Estimada a partir de lecturas repetidas del caudal
Estabilidad del caudal	2,886%	2,886%	2,886%	Asumida 5% (UNE-EN-ISO 13137)
Tiempo de muestreo	0,289%	0,289%	0,289%	Desviación 0,5% (UNE-EN-ISO 13137)
Determinación de la masa analizada				
Patrones de calibración	1,087%	1,087%	1,087%	
Función de calibración	2,000%	2,000%	2,000%	
Deriva instrumental	0,000%	0,000%	0,000%	Calibración preparada cada vez que se analizan muestras.

Componente de incertidumbre	TRICLORO-ETILENO	TETRACLORO-ETILENO	1,1,1-TRICLOROETANO	Observaciones
Determinación de la masa analizada				
Precisión analítica	0,000%	0,000%	0,000%	Incluida en la precisión del método
Recuperación analítica	0,000%	0,000%	0,000%	Incluida en la calibración
Eficacia de muestreo	0,000%	0,000%	0,000%	Volumen de muestreo < 2/3 Vr
Factores de influencia				
Sesgo del método	3,426%	3,912%	3,345%	Resultados del ensayo A.3
Precisión del método	2,483%	2,682%	1,769%	Resultados del ensayo A.3
Temperatura	1,805%	1,835%	2,166%	Resultados del ensayo A.4
Humedad	2,460%	2,956%	1,223%	Resultados del ensayo A.5
Almacenamiento y transporte	1,152%	1,873%	0,495%	Resultados del ensayo A.6
Incertidumbre combinada (U_c)	6,533%	7,229%	5,907%	
Incertidumbre expandida U (k=2)	13%	14%	12%	

NOTA:

El documento del INSHT Criterios y Recomendaciones CR-06/2009 (11.12) recoge directrices para la determinación de la incertidumbre de la medida de agentes químicos captados en un muestreo por aspiración, desorción con disolvente y análisis por cromatografía de gases y expone un ejemplo de cálculo de la incertidumbre de medida de la concentración de un agente químico.



MTA-MA-013/A16



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO