

Protocolo de validación para la determinación de gases y vapores orgánicos en aire mediante su captación en un adsorbente sólido utilizando un sistema activo

MTA/PV - I(2)/98

Palabras clave: Gases, vapores orgánicos, aire, adsorbentes, sistemas activos, validación.

Índice

0. INTRODUCCIÓN

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

2. DEFINICIONES

3. MATERIALES

3.1. Reactivos

3.2. Aparatos

4. PRUEBAS INTRALABORATORIO

4.1. Selección del método analítico

4.2. Establecimiento de las condiciones de muestreo

4.3. Selección del procedimiento de desorción

4.4. Condiciones de muestreo y análisis

5. REQUISITOS INTRALABORATORIO

6. PRUEBAS INTERLABORATORIOS

7. INFORME DEL PROCESO DE VALIDACIÓN

8. BIBLIOGRAFÍA

0. INTRODUCCIÓN

La validación de un procedimiento de medida establece, mediante estudios sistemáticos de laboratorio, que las características de dicho procedimiento cumplen las especificaciones relativas al uso previsto de los resultados analíticos. El proceso de validación permite el conocimiento de las características de funcionamiento del método y proporciona un alto grado de confianza en el mismo y en los resultados obtenidos al aplicarlo.

A fin de establecer los procedimientos de medida para la determinación de la concentración de gases y vapores orgánicos en aire es necesario fijar unos criterios de comportamiento que incluyan, entre otros, los valores máximos del sesgo y de la precisión que se deben conseguir bajo condiciones de laboratorio similares a las reales. Estos criterios también deberán incluir las posibles influencias ambientales.

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Este protocolo especifica los requisitos generales de comportamiento que deben cumplir los procedimientos de medida para la determinación de la concentración de gases y vapores orgánicos en los lugares de trabajo y se aplica a todos los procedimientos de medida con etapas separadas de captación, mediante un sistema activo, en un adsorbente sólido y posterior análisis.



2. DEFINICIONES

En este protocolo se utilizan los siguientes términos según las definiciones que se dan a continuación:

Agente químico

Es el gas o vapor susceptible de producir un efecto adverso para la salud, que se recoge en un adsorbente sólido y posteriormente se desorbe y analiza directa o indirectamente.

Exposición (por inhalación)

Situación en la que el agente químico está presente en el aire inhalado por una persona.

Valor límite de exposición ambiental (VLA)

Es un valor de referencia de la concentración del agente químico propuesto o adoptado como guía para la evaluación del riesgo potencial para la salud en el práctica de la Higiene Industrial.

Los valores límite para gases y vapores se establecen en ml/m³ (ppm), valor independiente de las variables temperatura y presión atmosférica, pudiendo también expresarse en mg/m³ para una temperatura de 20 °C y una presión de 101,3 kPa, valor que depende de las citadas variables.

Valor verdadero

Valor "verdadero" o aceptado es la concentración del agente químico calculada a partir de los parámetros de la atmósfera, siempre que el valor de la concentración media indicada por un método independiente (corregida para cualquier sesgo conocido) esté dentro de $\pm 10\%$ del valor calculado.

Sesgo

Es la desviación o diferencia de los resultados obtenidos aplicando un procedimiento de medida con respecto al valor aceptado como referencia o valor verdadero. El sesgo es una expresión de la inexactitud del método y representa el error sistemático total.

Precisión

Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos aplicando el método repetidas veces, bajo condiciones determinadas. La precisión sólo depende de la distribución de errores aleatorios.

Intervalo de medida

Es el intervalo de concentraciones para las cuales el sesgo y la precisión de un procedimiento de medida están dentro de los límites especificados.

Procedimiento de medida

Procedimiento utilizado para el muestreo y análisis de uno o varios agentes químicos en el aire, incluyendo el almacenamiento y transporte de la muestra.

Volumen de ruptura

El volumen de ruptura del tubo adsorbente se define como el volumen de aire contaminado que puede pasarse a través de la primera sección del tubo, antes de que la concentración del contaminante en el aire eluyente alcance el 5% de la concentración de entrada.

Eficacia de desorción

Es la relación entre la masa de contaminante desorbida de un tubo de muestreo y la masa adsorbida.

Validación

Es el proceso para evaluar las características de funcionamiento de un procedimiento de medida y verificar que se cumplen los criterios

exigidos a los datos.

Repetibilidad (r)

a. Cualitativamente

Es el grado de concordancia entre resultados sucesivos obtenidos con el mismo método sobre una materia idéntica sometida al ensayo, en las mismas condiciones (siempre el mismo operador, igual aparato, igual laboratorio y en pequeños intervalos de tiempo).

b. Cuantitativamente

Es el valor por debajo del cual está situado, con una probabilidad especificada, el valor absoluto de la diferencia entre dos resultados individuales obtenidos en las condiciones anteriormente expuestas.

En ausencia de otra indicación se entenderá que la probabilidad es del 95%.

Reproducibilidad (R)

a. Cualitativamente

Es el grado de concordancia entre dos resultados individuales obtenidos con el mismo método sobre una materia idéntica sometida al ensayo, pero en condiciones diferentes (operadores distintos, aparatos diferentes, distintos laboratorios y/o épocas diferentes).

b. Cuantitativamente

Es el valor por debajo del cual está situado, con una probabilidad especificada, el valor absoluto de la diferencia entre dos resultados individuales obtenidos en las condiciones anteriormente expuestas.

En ausencia de otra indicación se entenderá que la probabilidad es del 95%.

Incertidumbre de la medida

Estimación que caracteriza el intervalo de valores en el que se sitúa generalmente, con una probabilidad determinada, el valor verdadero de la magnitud medida.

La incertidumbre de la medida incluye, en general, varios componentes. Algunos pueden estimarse a partir de la distribución estadística de los resultados de una serie de mediciones y pueden caracterizarse por la desviación típica muestral. La estimación de otros componentes solamente puede basarse en la experiencia o en otras informaciones.

Incertidumbre global

Es una cantidad utilizada para caracterizar, como un todo, la incertidumbre del resultado dado por un equipo o un procedimiento de medida. Se expresa, en porcentaje, por una combinación del sesgo y de la precisión, generalmente de acuerdo con la fórmula:

$$\frac{|\bar{X} - x_{\text{ref}}| + 2s}{x_{\text{ref}}} \times 100$$

donde:

\bar{X} es el valor medio de los resultados de un número n de mediciones

x_{ref} es el valor de referencia aceptado o verdadero

s es la desviación típica de las n mediciones



3. MATERIALES

3.1. Reactivos

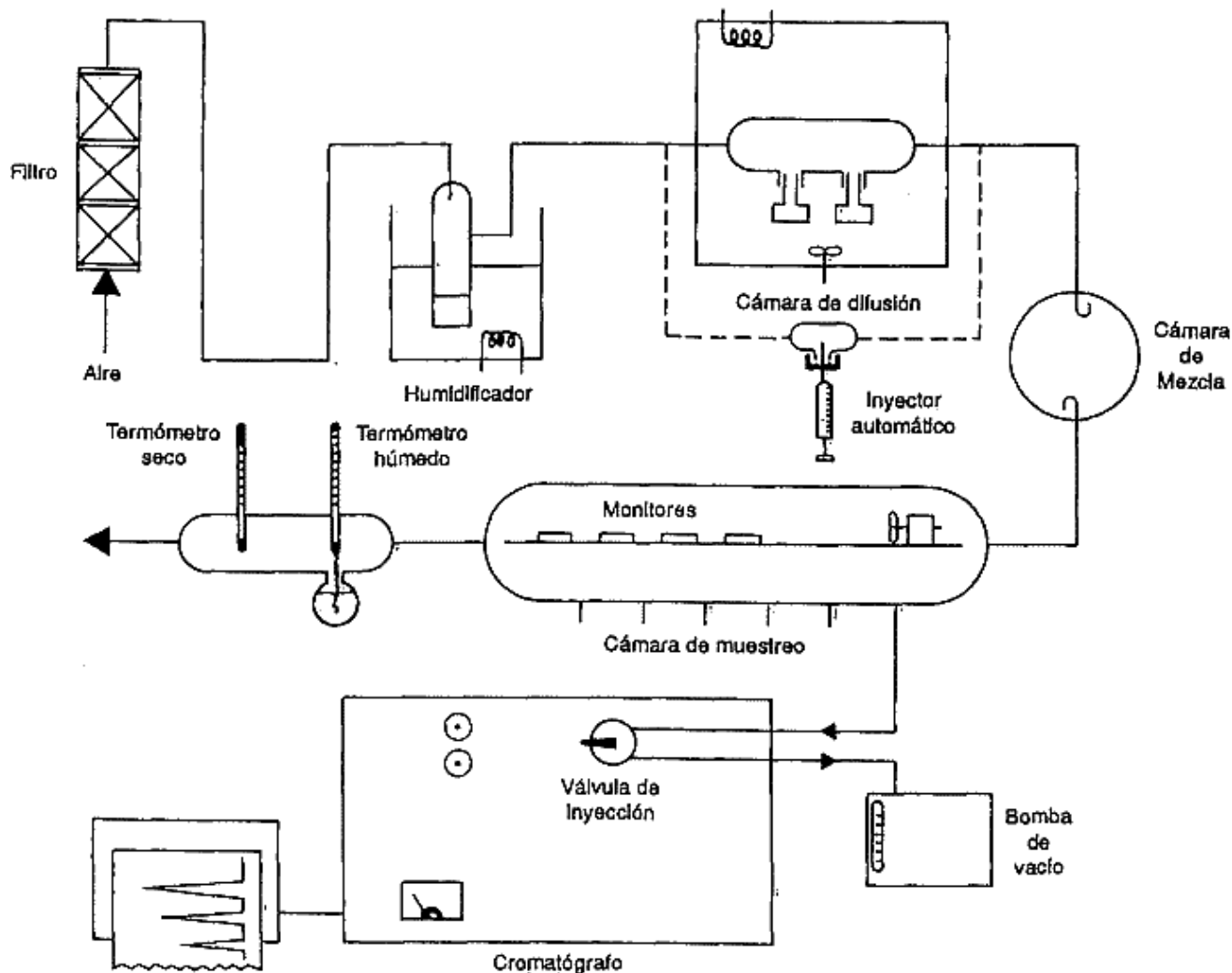
Todos los reactivos deben ser de calidad analítica.

3.2. Aparatos

Los procedimientos de medida deben evaluarse bajo determinadas condiciones de laboratorio, para lo cual, además del material usual de un laboratorio, deberán utilizarse otros instrumentos como los que se enumeran a continuación:

3.2.1. Sistema de generación de atmósferas de concentración conocida (figura 1)

FIGURA 1
Esquema del sistema de generación de la atmósfera y cámara de captación



3.2.1.1. Un sistema de generación de concentraciones conocidas de vapor en aire, basado en el uso de una jeringa, un tubo de permeación, una célula de difusión o cualquier técnica equivalente.

3.2.1.2. Instrumentos necesarios para determinar el caudal en el sistema y para controlar y variar tanto la concentración como la humedad de la atmósfera.

3.2.1.3. Una cámara de exposición construida con un material inerte como vidrio o politetrafluoretileno y diseñada para permitir la recogida de al menos seis tubos absorbentes.

3.2.1.4. Equipo necesario para verificar la estabilidad de la concentración de la atmósfera durante todo el proceso de validación. A tal efecto, puede utilizarse un cromatógrafo de gases equipado con un detector adecuado y una válvula de inyección de gases.

3.2.2. **Bomba de muestreo** que preferentemente cumpla los requisitos establecidos en la norma UNE EN 1232.

3.2.3. **Tubo adsorbente**, generalmente de vidrio o de metal, conteniendo un adsorbente o un soporte impregnado con reactivos (véase 4.2.1.) a través del cual se hace pasar la atmósfera a una velocidad controlada por una bomba de muestreo.

3.2.4. **Equipos para el análisis de gases y vapores orgánicos**

4. PRUEBAS INTRALABORATORIO

4.1. Selección del método analítico

La selección del método analítico debe basarse en factores tales como:

4.1.1. Selectividad

Capacidad de un método analítico para determinar únicamente los componentes que se pretenden medir.

4.1.2. Sensibilidad

Es la pendiente de la recta de calibración que se obtiene cuando el resultado (o señal) de la medida o una función de la misma se representa frente a la cantidad o concentración del analito.

4.1.3. Correspondencia biunívoca

Cada procedimiento de medida debe ser biunívoco, en el intervalo especificado de medida, esto es: que una y sólo una concentración debe corresponder al valor determinado analíticamente y viceversa.

4.1.4. Linealidad en el intervalo de aplicación

La pendiente de la recta de calibración debe ser constante en todo el intervalo de aplicación del procedimiento de medida.



4.2. Establecimiento de las condiciones de muestreo

4.2.1. Selección del medio de captación (adsorbente)

Deberá estar basado en el conocimiento previo sobre el comportamiento de compuestos de la misma familia en diferentes tipos de adsorbentes.

4.2.2. Determinación de la eficacia de adsorción

La eficacia de adsorción de un adsorbente se mide por el volumen de ruptura. Para la determinación de dicho volumen se hace pasar, a un caudal constante, el aire procedente de una atmósfera contaminada a una concentración de dos veces el valor límite del compuesto o compuestos de interés y con una humedad relativa de al menos el 80%, a través de un tubo adsorbente conectado, directamente o por medio de una válvula de inyección de gases apropiada, a un detector adecuado.

Cuando el vapor comienza a emerger, el detector dará una señal que irá aumentando hasta alcanzar la concentración de entrada.

4.2.2.1. Selección del caudal de muestreo

La selección del caudal de muestreo para el cálculo del volumen de ruptura se basa en los conocimientos previos sobre la pérdida de carga a través del tubo adsorbente, el tiempo mínimo requerido para el muestreo y la capacidad esperada, basada en experiencias de compuestos similares. Habitualmente se realizan los ensayos a un caudal de 200 ml/min, aunque podrían ensayarse caudales más bajos con el fin de permitir periodos de muestreo más largos, o caudales mayores para mejorar la sensibilidad del procedimiento de medida.

4.2.2.2. Cálculo del volumen de ruptura

El volumen de ruptura de un contaminante para un caudal dado se calculará determinando el tiempo al cabo del cual la concentración en el aire efluente alcance el 5% de la concentración de la atmósfera. La presencia de otras sustancias, además del contaminante considerado, puede hacer variar la magnitud del volumen de ruptura calculado para un contaminante individual.

4.2.3. Volumen de muestreo recomendado

El volumen de muestreo recomendado no será superior a dos tercios del volumen de ruptura calculado y estará en consonancia con la sensibilidad del método analítico.



4.3. Selección del procedimiento de desorción

En los sistemas de adsorción/desorción uno de los factores más importantes a tener en cuenta es el procedimiento de desorción, que se deberá elegir en función del procedimiento de medida objeto de la validación. Dicho procedimiento de desorción podrá ser:

4.3.1. Desorción con disolvente

En la elección del disolvente se tendrán en cuenta las características del adsorbente y del agente químico, las condiciones en las que se pretende realizar la medida, así como la técnica analítica a utilizar. Pueden tomarse como guía los conocimientos sobre el comportamiento de compuestos de la misma familia con el adsorbente seleccionado, si bien deberán estudiarse en cada caso las condiciones óptimas de desorción incluyendo: volumen de desorción, tiempo, temperatura, agitación, etc.

4.3.2. Desorción térmica

Las condiciones de desorción se podrán elegir basándose en el conocimiento del comportamiento de compuestos pertenecientes a la misma familia química con el adsorbente seleccionado, si bien se deberán estudiar en cada caso las condiciones óptimas de desorción (temperatura y tiempo de desorción, naturaleza y caudal del gas, etc.).

4.3.3. Determinación de la eficacia de desorción

La eficacia de desorción se determina con muestras adicionadas con una cantidad de contaminante correspondiente a 0,1; 1 y 2 veces el valor límite. Para esta determinación se necesitan al menos tres muestras para cada nivel de concentración.

Para la desorción con disolvente se requiere una recuperación mínima del 75% con una desviación relativa no superior al 7%, para cada nivel de concentración. Para la desorción térmica la recuperación mínima será del 95%.

NOTA: Se puede utilizar un procedimiento abreviado determinando la eficacia de desorción con muestras adicionadas con cantidades correspondientes a 0,1 y 2 veces el valor límite. En este caso el número de muestras será de seis, y no será necesario calcular la eficacia de desorción para concentraciones intermedias si la diferencia entre los dos niveles determinados es inferior al 7%.



4.4. Condiciones de muestreo y análisis

4.4.1. Influencia de la concentración y de la humedad relativa de la atmósfera

Se generan atmósferas a tres niveles de concentración diferentes: 0,1; 1 y 2 veces el valor límite, a dos grados de humedad relativa diferentes del 20% y del 80%.

Se recogen 6 muestras de cada una de las citadas concentraciones y humedades a un caudal igual al ensayado para el cálculo del volumen de ruptura (véase 4.2.2.1.). En todos los casos el tiempo de muestreo será el mismo y vendrá condicionado por el volumen de ruptura del analito o analitos de interés.

NOTA: El volumen total muestreado no puede en ningún caso superar el volumen de ruptura del tubo adsorbente para el analito de interés. Si ésto sucediera, se deberá disminuir el tiempo de muestreo en consecuencia.

Se recogerán, por tanto, un total de 36 muestras de acuerdo con el esquema que sigue a continuación y que serán analizadas de forma inmediata:

Concentración	Humedad relativa	
	20%	80%
0,1 VL	6	6
1 VL	6	6
2 VL	6	6

Para cada nivel de concentración y humedad diferente habrán de cumplirse los requisitos de sesgo y precisión exigidos en el apartado 5.

En caso de no cumplirse dichos requisitos, se deberán ensayar condiciones diferentes, manteniendo los mismos niveles de concentración, hasta delimitar las condiciones de aplicación del procedimiento de medida.

NOTA: Se estima que la influencia de la temperatura sobre el muestreo es menor que la que ejerce la humedad. Sin embargo, si se sospecha que esta influencia pudiera ser importante, podría llevarse a cabo un ensayo similar al anterior a dos temperaturas, 10 °C y 30 °C por ejemplo, para comprobar la influencia real.

4.4.2. Estudio de la conservación de las muestras

Para determinar el tiempo que las muestras pueden estar almacenadas antes de su análisis, se generan atmósferas a concentraciones de 0,1 y 2 veces el valor límite y con una humedad relativa del 80%.

Se recogen un total de 24 muestras a un caudal igual al ensayado para el cálculo del volumen de ruptura (véase 4.2.2.1.). En todos los casos el tiempo de muestreo será el mismo y vendrá condicionado por el volumen de ruptura del analito o analitos de interés (véase

nota en 4.4.1.).

Las muestras se analizan de acuerdo con el esquema de tiempos expresados en la siguiente tabla:

Tiempo del Análisis	Concentración	
	0,1 VL	2 VL
Inmediato	6	6
14 días (Tª ambiente)	6	6

La conservación de las muestras es un factor crítico en la evaluación del método. Se considera que no existen problemas de conservación si los resultados obtenidos en esta experiencia, en los diferentes tiempos de análisis ensayados, no difieren de los obtenidos con las muestras analizadas inmediatamente en más de un 10%.

En función de los resultados obtenidos se establecerán las condiciones de transporte y almacenamiento de las muestras. En caso de que puedan producirse problemas durante el almacenamiento habrá que introducir los cambios necesarios para solucionar dichos problemas.

5. REQUISITOS INTRALABORATORIO

El procedimiento de medida debe cubrir el intervalo de concentración de 0,1 a 2 veces el valor límite.

- La eficacia de desorción para cada nivel de concentración ensayado será:
 - > 75% (desorción con disolvente)
 - > 95% (desorción térmica)
- El tiempo de almacenamiento admitido será el tiempo máximo ensayado en el que la diferencia con los resultados de las muestras analizadas inmediatamente sea < 10%.
- La desviación típica relativa o coeficiente de variación (C.V) para cada nivel de concentración será < 7%.
- El sesgo relativo expresado como $100 \cdot | \bar{X} - x_{ref} | / x_{ref}$ para cada concentración y condición ensayada será < 10% siendo x_{ref} el valor verdadero o aceptado y \bar{X} el valor medio de los resultados obtenidos para cada concentración en el [apartado 4.4](#).

6. PRUEBAS INTERLABORATORIOS

Los métodos que cumplan los requisitos indicados en el [apartado 5](#), pueden ser sometidos a una prueba interlaboratorios con el fin de determinar su repetibilidad y reproducibilidad.

Antes del desarrollo de la prueba, los laboratorios participantes en la misma deberán disponer de la descripción detallada del método de toma de muestra y análisis y seguir las instrucciones del mismo a la hora de realizar los análisis.

El esquema mínimo a seguir para el desarrollo de una prueba interlaboratorios será:

- número mínimo de laboratorios participantes: 8
- número mínimo de niveles de concentración: 2
- número de muestras por nivel de concentración: $2 < n < 6$,

El análisis estadístico de los resultados y el cálculo de la repetibilidad y reproducibilidad se realizará de acuerdo con la norma ISO 5725.

7. INFORME DEL PROCESO DE VALIDACIÓN

El informe deberá incluir al menos la siguiente información:

- a. Descripción completa de la muestra.
- b. Descripción completa del equipo y condiciones de muestreo.
- c. Descripción completa del método analítico.
- d. Valores calculados para la eficacia de desorción.
- e. Concentraciones ensayadas.

- f. Valores obtenidos en los ensayos realizados.
- g. Valores calculados para la precisión, sesgo, r y R para cada concentración.
- h. Justificación técnica de la omisión de algún ensayo.



8. BIBLIOGRAFÍA

Directiva 98/24/CE del Consejo, de 7-4-1998, **relativa a la protección de la salud y la seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo.**

UNE EN 482. **Atmósferas en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos para la medición de agentes químicos.**

UNE EN 1076. **Atmósferas en el lugar de trabajo. Tubos adsorbentes para la determinación de gases y vapores. Requisitos y métodos de ensayo.**

UNE EN 1232. **Atmósferas en el lugar de trabajo. Bombas para muestreos personales de agentes químicos.**

ISO 5725 : 1994 (E). **Accuraccy (trueness and precisión) of measurement methods and results.**

Para cualquier observación o sugerencia en relación con este Método puede dirigirse al

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo

Centro Nacional de Verificación de Maquinaria

Camino de la Dinamita, s/n Monte Basatxu-Cruces - 48903 BARACALDO (VIZCAYA)

Tfn. 944 990 211 - 944 990 543 Fax 944 990 678

Correo electrónico.- cnvminsht@mtas.es

