

Calidad de los resultados de Validación de un Método de Medida de Hidrocarburos Aromáticos en aire con muestreo por Difusión y Desorción Térmica



José Francisco López Arbeloa y Begoña Uribe Ortega
 Centro Nacional de Verificación de Maquinaria – INSHT
 jlopezar@mtin.es

INTRODUCCIÓN

La validación de los métodos de medida y la participación en ensayos de aptitud son requisitos exigidos en las normas de calidad (UNE-EN-ISO 17025) [1]. Nuestro laboratorio se planteó la posibilidad de explotar los resultados de ambas actividades de forma complementaria con el objetivo de garantizar la calidad de los resultados de los ensayos de validación de un método de medida de Hidrocarburos Aromáticos (Tolueno, Etilbenceno, m-Xileno y Estireno) en aire con muestreo por difusión y desorción térmica.

Esta validación se ha realizado de acuerdo a los criterios establecidos en la norma EN 838 del CEN/TC 137 [2] y el "Protocolo de validación para la determinación de gases y vapores orgánicos en aire mediante su captación en muestreadores pasivos" del INSHT MTA/PV-II (2)/98 [3], dentro de las actividades del Programa de Normalización de métodos de toma de muestra y análisis del INSHT, aprovechando nuestra participación en los ensayos de aptitud del programa WASP organizado por Health and Safety Executive (HSE) [4].

METODOLOGÍA

- Se analizan las muestras de los ensayos de validación y de los ensayos de aptitud, en las mismas condiciones operativas de desorción y análisis.
- Se prepara para cada analito una curva de calibración global con los datos de todas las curvas de calibración preparadas para los diferentes ensayos de validación del método de medida.
- Se interpolan los datos cromatográficos de las muestras de control del WASP con cada curva de calibración global.
- Se comparan los resultados reprocesados de dichas muestras de control, con los valores diana asignados a las mismas.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestreador pasivo

Perkin Elmer relleno con 200 mg de Tenax TA de 60/80 mallas.



Desorción térmica



	Trampa fría	Tenax TA
Perkin	Desorción muestreadores	200 °C, 5 min
Elmer	Temperatura fría de la trampa	-30 °C
TurboMatrix	Temperatura línea de transferencia y válvula	250 °C
650	Caudal de desorción	10 ml/min
	Caudal divisor flujo entrada trampa	75 ml/min
	Desorción trampa	250 °C 1 min
	Caudal divisor flujo salida trampa	20 ml/min

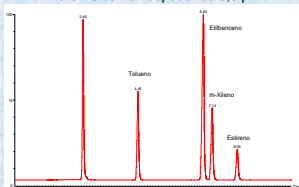
Análisis cromatográfico



Columna de sílice fundida 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno Elite-5MS con un espesor de 0,5 µm.

Cromatógrafo de Gases **Perkin Elmer Claurus 600** con detector de ionización de llama

Temperatura del horno	60 °C
Temperatura del detector	250 °C
Gas portador Helio	1 ml/min
Hidrógeno	45 ml/min
Aire sintético	450 ml/min



Curvas de calibración

- Se preparan cinco disoluciones patrones de los analitos en metanol en concentraciones apropiadas.
- Se preparan por triplicado muestras patrón, inyectando alícuotas de 5 µl de las disoluciones patrones en los muestreadores conectados en un inyector CG convencional.
- Se purga el exceso de disolvente con Nitrógeno durante 3 min a 60 ml/min.

ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD DEL PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

En un procedimiento de análisis químico basado en el tratamiento de la muestra por desorción térmica, la validez del mismo puede ser asegurada por la calidad de las calibraciones, ya que tanto para las muestras reales como para las muestras patrón de calibración, las condiciones analíticas son idénticas y el proceso es automático y exclusivamente instrumental.

La calidad de las calibraciones de nuestro laboratorio, además de por los resultados obtenidos en el programa WASP del Health and Safety Executive (HSE), está avalada por las siguientes buenas prácticas de laboratorio involucradas en su ejecución:

- La trazabilidad de las concentraciones de las disoluciones patrones se ha asegurado por el control gravimétrico de las dispensaciones volumétricas incluidas en su preparación. Este control gravimétrico se ha realizado por diferencia de pesada antes y después de cada dispensación.
- Las cantidades adicionadas a las muestras patrón no pueden ser aseguradas de forma directa por un control gravimétrico debido a la inestabilidad del propio muestreador en la balanza. Por ello, la trazabilidad de dichas cantidades se asegura, de forma indirecta, por un control gravimétrico semejante al descrito para las disoluciones patrones.
- La exactitud de la balanza de precisión utilizada se verifica diariamente dentro del plan de control interno de nuestro laboratorio, por medio de tres pesas de masas diferentes cuyos valores verdaderos se asignan una vez al año coincidiendo con el proceso de calibración externa de dicha balanza llevado a cabo por una entidad debidamente acreditada.
- Los datos gravimétricos se han traspasado de manera automática a una hoja de cálculo, que además de facilitar las operaciones matemáticas, sirve como base documental de las determinaciones gravimétricas.

Bibliografía

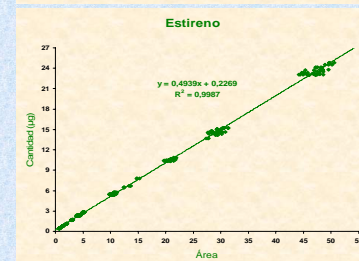
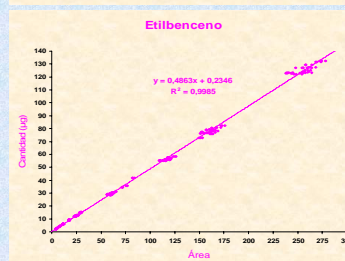
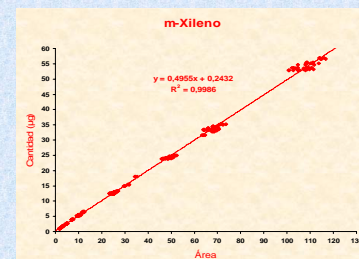
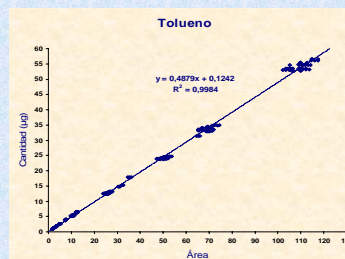
- [1] UNE-EN ISO/IEC Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. Junio 2005
 [3] Protocolo de validación para la determinación de gases y vapores orgánicos en aire mediante su captación en muestreadores pasivos del INSHT MTA/PV-II (2)/98

RESULTADOS

Curvas de calibración global

Para los ensayos de validación se han preparado un total de 21 curvas de calibración, 6 para los ensayos al nivel de 0,1 VLA-ED y 15 para los niveles 0,5, 1 y 2 VLA-ED.

Los gráficos siguientes muestran para cada analito la curva de calibración global, así como el ajuste por mínimos cuadrados y el coeficiente de correlación lineal.



Ensayos de aptitud

El programa WASP de comparación interlaboratorios, consiste en envíos trimestrales de 4 muestreadores idénticos a los utilizados en la validación, cargados con Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos para ser analizados por desorción térmica y cromatografía de gases (CG). Los lotes 75 y 76 se analizaron en el mismo período cronológico que la validación del procedimiento de medida.

En la siguiente tabla se indican, el valor normalizado medio y los parámetros "performance index" y "performance category", calculados de acuerdo al protocolo estadístico [4], tanto para los resultados obtenidos en el programa WASP como para los resultados reprocesados.

	Envío	Resultados del Programa WASP			Resultados obtenidos al aplicar el protocolo estadístico del WASP a los resultados reprocesados		
		Valor normalizado medio	Performance Index	Performance Category	Valor normalizado medio	Performance Index	Performance Category
Benceno	75	0,99	2	1			
	76	1,00	4	1			
Tolueno	75	1,01	4	1	1,05	13	1
	76	1,02	5	1	1,01	2	1
Etilbenceno	75	0,99	2	1	1,02	2	1
	76	0,97	12	1	0,96	11	1
Xilenos	75	1,00	1	1	1,03	6	1
	76	1,00	2	1	0,98	2	1

Los resultados de la tabla, indican que nuestro laboratorio mantiene una calidad adecuada para este tipo de análisis, "Performance Category" = 1, que representa el nivel más alto de calidad en los resultados, tanto para los resultados de participación como para los resultados obtenidos al reprocesar los datos cromatográficos de las muestras de control con la curva de calibración global de los ensayos de validación.

CONCLUSIONES

- Los resultados de las curvas de calibración globales, obtenidas por superposición de las 21 curvas de calibración preparadas, indican un **alto grado de ajuste** de cada una de las funciones de calibración y una **mínima deriva** de la respuesta instrumental, lo que confirma la calidad de las curvas de calibración individuales obtenidas en nuestro laboratorio.
- La **validez del procedimiento de análisis químico** queda por tanto asegurada por la calidad de las calibraciones, ya que las muestras y los patrones de calibración no sufren manipulación externa al ser el proceso de desorción idéntico, automático y exclusivamente instrumental. Por el mismo motivo, queda demostrada la **fiabilidad interdia** de los resultados obtenidos a lo largo del proceso de validación.
- Los resultados del tratamiento estadístico WASP de los resultados reprocesados de las muestras de control, representan una **garantía de calidad de los resultados analíticos**.

LA VALIDEZ DEL PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS QUÍMICO Y LA CALIDAD DE LOS ENSAYOS DE APTITUD EXTERNOS, AVALAN DE UNA MANERA FUNDAMENTADA, DOCUMENTADA Y CONTRASTADA LA REPRESENTATIVIDAD DE LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS EN AIRE CON MUESTREO POR DIFUSIÓN Y DESORCIÓN TÉRMICA.

- [2] UNE-EN 838 Atmosferas en el lugar de trabajo. Muestreadores pasivos por difusión para la determinación de gases y vapores. Requisitos y métodos de ensayo. Julio 1998
 [4] WASP The Workplace Analysis Scheme for Proficiency. Information for Participants. HSE Committee on Analytical Requirements (CAR). 10th Edition December 2004