

Equivalencia en las determinaciones de sílice libre cristalina mediante Espectrofotometría de Infrarrojo (IR) y Difracción de Rayos X (DRX)



Natividad Montes Beneitez y José M^a Rojo Aparicio
Centro Nacional de Verificación de Maquinaria – INSHT
evaluacalidad@mtin.es

Introducción

La evaluación de los riesgos derivados de la exposición por inhalación a un agente químico debe incluir la medición de las concentraciones del agente en el aire y su posterior comparación con el Valor Límite Ambiental, salvo que se demuestre claramente por otros medios de evaluación que se ha logrado una adecuada prevención y protección [1]. Con el fin de asegurar la fiabilidad de dichas mediciones, la Guía del RD 374/2001 [2] recomienda la participación en Programas de Intercomparación como el Programa Interlaboratorios de Control de Calidad (PICC) que coordina el INSHT [www.insht.es].

En el año 2007, el INSHT amplió la oferta del PICC con un control de calidad externo para las determinaciones de sílice libre cristalina (PICC-Sil) en el que participan 14 laboratorios nacionales (9 mediante IR y 5 mediante DRX). El programa sigue las recomendaciones dadas en la Guía ISO-IEC 43 y en el Protocolo armonizado de la IUPAC para Programas de Intercomparación [3,4].

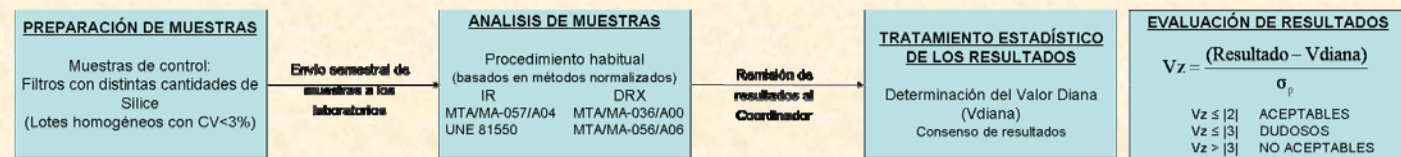


Figura 1. Esquema de funcionamiento del Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Sílice libre cristalina (PICC-Sil).

Los parámetros de control aplicados en el programa fueron establecidos a partir de pruebas interlaboratorios [5], en las que la falta de un número representativo de datos de la determinación de sílice mediante DRX no permitió establecer una equivalencia con el método de IR, utilizándose criterios diferentes para cada técnica ($\sigma_p = 10\%$ para IR y $\sigma_p = 15\%$ para DRX).

El desarrollo del PICC-Sil en los años 2007-2008 ha generado un número significativo de resultados en ambas técnicas. El objetivo de este estudio es analizar la equivalencia entre las determinaciones de sílice cristalina mediante IR y DRX, así como revisar y en su caso actualizar los parámetros de control empleados en este tipo de determinaciones.

Resultados y discusión

La distribución de los resultados obtenidos en las 4 rondas realizadas, en las que se han empleado 8 lotes y en las que filtros de un mismo lote se enviaron en fechas diferentes, se muestran en forma de diagramas de caja en la Figura 2. No existen diferencias significativas entre las fechas de los análisis (Sig. > 0,05) lo que permite tratar los resultados obtenidos por cada técnica en cada lote como pertenecientes a una misma población.

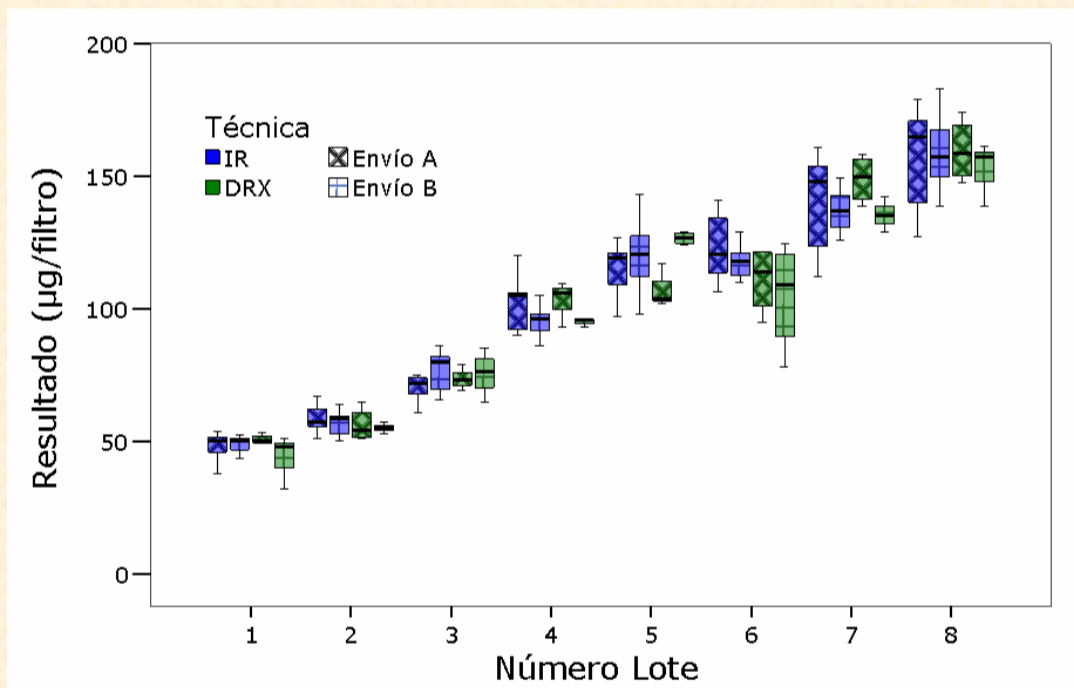


Figura 2. Representación gráfica, por técnica y envío, de la distribución de los resultados de cada lote ordenados de menor a mayor depósito de sílice libre cristalina.

El estudio estadístico de la distribución de resultados, mediante pruebas t y F, indicó que no existen diferencias significativas ni entre medias ni entre varianzas. Los estadísticos descriptivos de estas distribuciones, así como la significación de las pruebas t y F se muestran en la Tabla 1.

El estudio comparativo entre técnicas, representada en la Figura 3, indica que los valores medios generados por ambas, en el intervalo estudiado, siguen una relación lineal ($y = 1,012x - 0,737$; $R^2 = 0,989$). La pendiente y la ordenada encontradas no son significativamente diferentes de 1 y 0 ($\alpha = 0,05$).

Estos resultados implican que **las determinaciones de sílice mediante IR y DRX son equivalentes**.

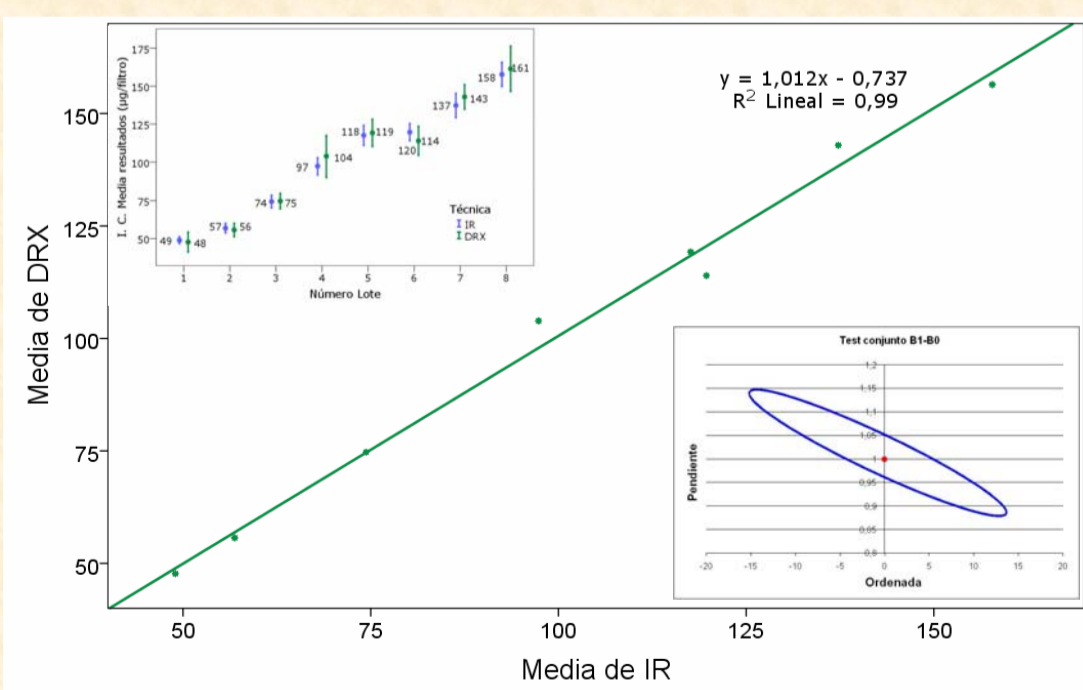


Figura 3. Representación de la correlación entre técnicas (IR y DRX). Los recuadros interiores representan la medias de los resultados de cada técnica por lote y la región de confianza conjunta de la pendiente y la ordenada.

Bibliografía

[1] Real Decreto 374/2001, de 6 de abril, sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo.
[2] Guía técnica para la evaluación y prevención de los riesgos relacionados con agentes químicos, 2003, INSHT.
[3] Guía ISO/IEC 43-1. Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios. Parte 1: Desarrollo y funcionamiento de programas de ensayos de aptitud.

Tabla 1. Estadísticos descriptivos y significación de las pruebas t y F.

LOTE	IR			DRX			Prueba t (Sig.)	Prueba F (Sig.)
	N	Media (µg)	Desviación típica (µg)	N	Media (µg)	Desviación típica (µg)		
1	20	49,0	4,87	7	47,7	7,13	0,61	0,63
2	16	56,9	6,01	7	55,7	4,77	0,65	0,53
3	16	74,4	7,80	8	74,7	6,06	0,92	0,24
4	15	97,4	9,80	7	103,9	14,75	0,23	0,34
5	15	117,6	11,91	8	119,2	10,73	0,75	0,92
6	16	119,7	10,67	8	114,0	11,47	0,24	0,67
7	16	137,3	15,00	8	143,0	9,65	0,34	0,09
8	19	157,8	16,67	7	156,4	11,61	0,85	0,18

Los datos de cada lote se pueden considerar como pertenecientes a una misma población, caracterizada por un único valor medio y una desviación típica. Se ha observado una relación lineal entre la media de la cantidad encontrada en las muestras de control y la desviación típica que define la distribución de resultados ($s = 0,098 X$; $R^2 = 0,924$).

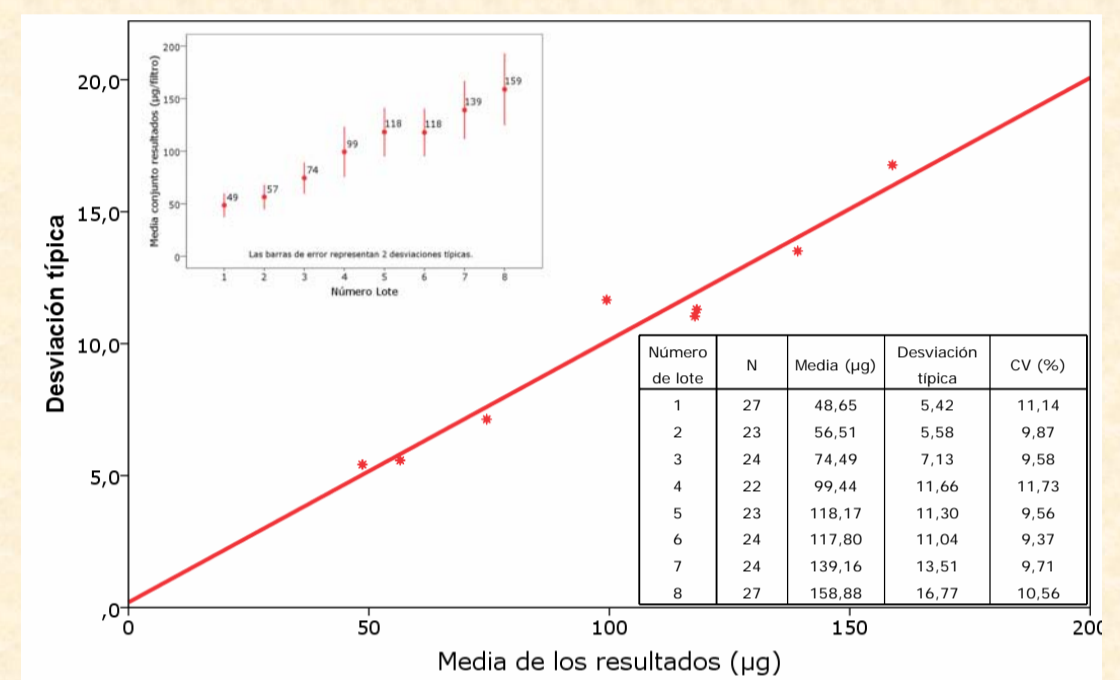


Figura 4. Relación entre la media y la desviación típica de los lotes. Los recuadros muestran las medias por lote y los estadísticos descriptivos correspondientes.

La desviación típica relativa se mantiene constante en el intervalo estudiado y los resultados normalizados frente a su media pueden tratarse como pertenecientes a una única población que sigue una distribución normal con un **coeficiente de variación del 10 %**. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos en otros estudios internacionales [6].

Este coeficiente de variación puede considerarse representativo de este tipo de determinaciones, independientemente de la técnica empleada, y emplearse como parámetro de control en el PICC-Sil.

La utilización de este parámetro de control a los resultados del PICC-Sil, implica mínimas modificaciones en la clasificación de los resultados considerados aceptables ($Vz \leq 2$) en comparación con los parámetros iniciales (véase Tabla 2).

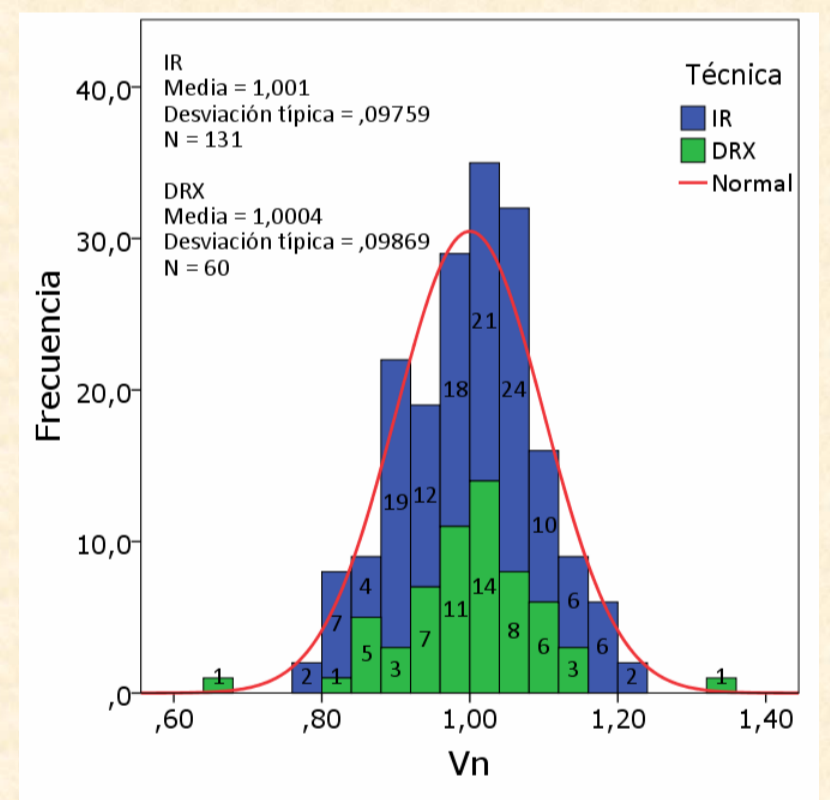


Figura 5. Histograma de resultados normalizados. Se representa la curva normal de una distribución de media 1 y desviación típica de 0,1.

Tabla 2. Porcentaje de valores Z (Vz) según parámetro de control aplicado y técnica empleada.

	Parámetros Iniciales ($\sigma_p = 10\%$ para IR y $\sigma_p = 15\%$ para DRX)			Parámetros obtenidos del estudio ($\sigma_p = 10\%$)		
	IR	DRX	Total	IR	DRX	Total
$ Vz \leq 2$	83 %	74 %	80 %	82 %	73 %	79 %
$ Vz \leq 3$	89 %	83 %	87 %	88 %	75 %	84 %
$ Vz > 3$	11 %	17 %	13 %	12 %	25 %	16 %
N total	171			92		

Ambos criterios suponen el 80 % de los resultados clasificados como aceptables y el porcentaje de laboratorios que mantienen una calidad adecuada a este tipo de determinaciones es, asimismo, próxima al 80 %. La mayoría de los programas de control de calidad clasifican a los laboratorios como satisfactorios cuando más del 75 % de sus resultados resultan aceptables.

Conclusiones

- No existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos empleando la técnica de IR o DRX.
- La desviación típica relativa en este tipo de determinaciones es del 10 %.
- Se pueden actualizar los parámetros de control del PICC-Sil.
- El 80 % de los resultados de los laboratorios pueden clasificarse como aceptables.
- El 80 % de los laboratorios trabajan con una calidad adecuada para este tipo de determinaciones.

[4] M. Thompson et al. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories. IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem.*, **78(1)**, 145-196 (2006).
[5] M.C. Arroyo, J.M. Rojo. ACT/260/69/01 y ACT/260/73/02; J.M. Rojo, N. Montes. ACT/547/96/07. Informes Internos. INSHT.
[6] P. Stacey et al., *Ann. Occup. Hyg.*, **47(4)**, 269-277 (2003).