

OBJETIVOS

El PICC-VO, es un programa de ensayos de aptitud, organizado por el INSHT, para evaluar el desempeño de los laboratorios en el análisis de vapores orgánicos captados en tubos de carbón activo (TCA) 100/50 mg. Actualmente dicho programa incluye como agentes químicos Benceno, Tolueno, m-Xileno y Tricloroetileno [1]. Con el fin de proporcionar a los laboratorios una herramienta más completa para realizar el seguimiento de la validez de los resultados, es necesario ampliar el PICC-VO a un número mayor de agentes químicos orgánicos volátiles. Los objetivos de este proyecto son:

- Evaluar si tubos de carbón activo cargados con una mezcla compleja de compuestos orgánicos cumplen con los requisitos necesarios para ser utilizados como ítems de ensayo, de acuerdo a la Norma UNE-EN ISO/IEC 17043 [2].
- Determinar la variabilidad esperable en este tipo de análisis que permita establecer, para los distintos compuestos propuestos, las desviaciones estándar aplicables en la evaluación de los resultados de los laboratorios.

METODOLOGÍA

CRITERIOS DE SELECCIÓN DE LOS AGENTES QUÍMICOS

- Agentes químicos clasificados como de alta prioridad en el proyecto europeo BC/CEN/ENTR/000/2002-16 "Analytical methods for chemical agents" [3].
- Toma de muestra en el mismo soporte de muestreo, tubos de carbón activo de dos secciones de 100 mg y 50 mg.
- Preparación de las muestras mediante desorción con sulfuro de carbono para todos los compuestos.
- Debe existir al menos un método totalmente validado para su análisis [4], [5].
- El intervalo de medida debe cubrir como mínimo, al menos las concentraciones de 0,1 veces a 2 veces el Valor Límite Ambiental - Exposición Diaria, VLA-ED, para un volumen de muestra de dos tercios el volumen de ruptura.
- Homogeneidad de los ítems de ensayo: coeficiente de variación inferior al 1,8 % para cada compuesto.
- Estabilidad de los compuestos: diferencia máxima entre el análisis inmediato y al cabo de 45 días almacenadas a temperatura ambiente de -4,0 %.

AGENTES QUÍMICOS SELECCIONADOS

Compuesto	Intervalo de carga (µg/TCA)
Benceno	6 - 32,5
Tolueno	100 - 2000
m-Xileno	100 - 2000
Etilbenceno	200 - 4000
Tricloroetileno	25 - 500
Tetracloroetileno	85 - 1700
Clorobenceno	50 - 1000
n-Hexano	15 - 300
Ciclohexano	100 - 2000
Acetato de etilo	250 - 5000
Acetato de butilo	125 - 2500

DESARROLLO DEL PROYECTO

- Período de ejecución: de 2011 a 2013
- 3 rondas anuales, con una muestra por ronda
- Participación media de 50 laboratorios por ronda
- 1 mes para realizar el análisis, utilizando el método de rutina establecido por el laboratorio
- Número de resultados recogidos: 4.200

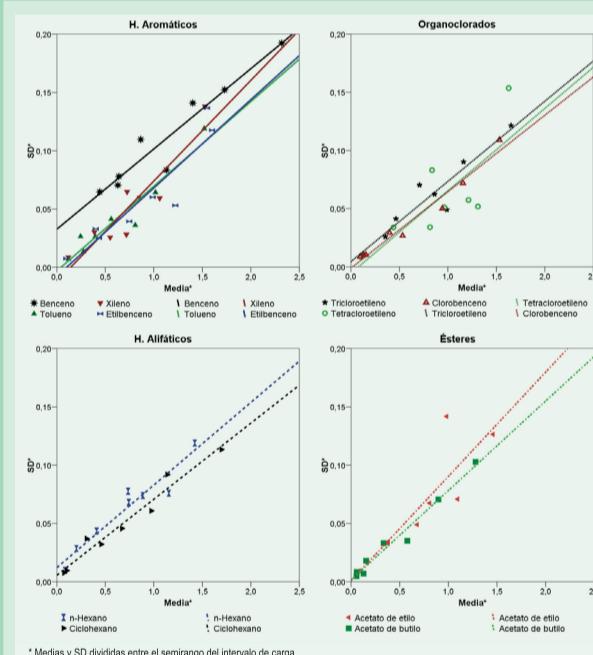
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VIABILIDAD DE LOS ÍTEMES DE ENSAYO

- Los 11 agentes químicos estudiados pueden cuantificarse cuando se presentan simultáneamente en un TCA seleccionando las condiciones cromatográficas adecuadas.
- Las muestras son suficientemente homogéneas y estables para no contribuir significativamente a la evaluación del desempeño de los laboratorios.
- No hay diferencias significativas entre la media de los resultados de los laboratorios y el valor teórico adicionado.

Cumplen con los requisitos necesarios para ser usados como muestras de control

VARIABILIDAD DE LAS DETERMINACIONES



* Medias y SD divididas entre el semirango del intervalo de carga

Representación gráfica de la relación entre las medias de los resultados de los laboratorios y las desviaciones típicas. Las líneas representan el ajuste de los datos por mínimos cuadrados. En todos los casos, la ordenada en el origen no es significativamente diferente de cero (Sig. > 0,072). En la tabla se dan los coeficientes de variación promedios

Para cada compuesto, el **coeficiente de variación** puede considerarse **constante** en todo el intervalo ensayado.

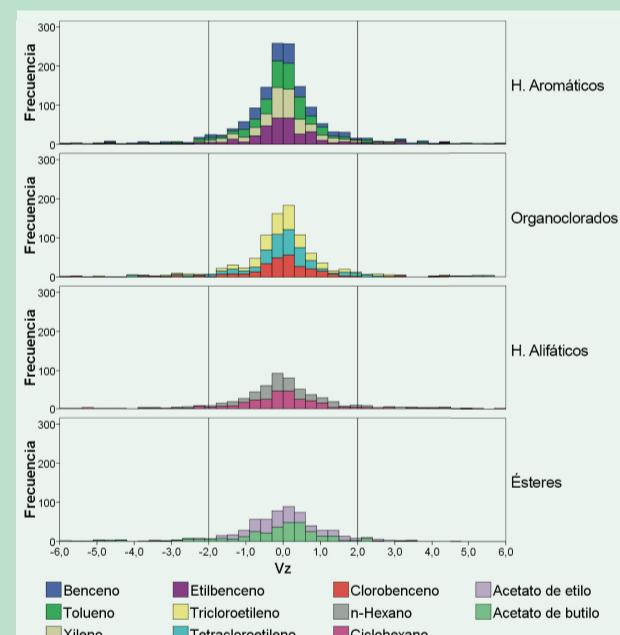
Compuesto	CV _{prom} (%)
Benceno	10
Tolueno	6,4
m-Xileno	6,6
Etilbenceno	6,2
Tricloroetileno	7,3
Tetracloroetileno	6,7
Clorobenceno	6,1
n-Hexano	9,7
Ciclohexano	8,0
Acetato de etilo	9,1
Acetato de butilo	8,9

$$CV_{prom} = \sqrt{\sum(n_i - 1)CV_i^2 / \sum(n_i - 1)}$$

EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE ACUERDO A LA NORMA ISO 13528 [6]

- Valor asignado, X^* , determinado por consenso de los participantes y calculado según el método estadístico robusto detallado en la norma ISO 13528.
- Desviación estándar aplicable para la evaluación de los resultados, σ_p , correspondiente a:
 - CV = 10 % para el benceno, los hidrocarburos alifáticos y los ésteres,
 - CV = 7 % para los hidrocarburos aromáticos restantes y los compuestos organoclorados.
- Transformación de los resultados, x , a valores de z , Vz , mediante la ecuación:

$$Vz = \frac{(x - X^*)}{\sigma_p}$$



Histograma de los valores Vz , obtenidos al transformar los resultados de los laboratorios, agrupados por grupo de compuestos

EVALUACIÓN RESULTADOS	
Clasificación	% Resultados
Aceptable ($ Vz \leq 2$)	83
Dudoso ($2 < Vz \leq 3$)	6
No aceptable ($ Vz > 3$)	11

CONCLUSIONES

- Los tubos de carbón activo (TCA) cargados con una mezcla compleja de vapores orgánicos pueden ser utilizadas como muestras de control dentro del PICC-VO.
- La evaluación de los resultados puede realizarse mediante la transformación de los mismos en valores de z , aplicando los siguientes parámetros de control:
 - El valor asignado obtenido por consenso de los participantes, utilizando el procedimiento descrito en la norma ISO 13528 para obtener una media robusta.
 - Una desviación estándar relativa para la evaluación de los resultados del 10 % para el benceno, hidrocarburos alifáticos y ésteres, y del 7 % para el resto de los hidrocarburos aromáticos y los compuestos organoclorados.
- El porcentaje de resultados clasificados como aceptables es del 83 %. La incorporación de los nuevos compuestos orgánicos no modifica el porcentaje de resultados aceptables del Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Vapores Orgánicos, PICC-VO.

agradecimientos

Las autoras agradecen a los laboratorios participantes la colaboración prestada en el desarrollo de este proyecto de mejora del Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Vapores Orgánicos, PICC-VO.

referencias

1. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. *Programa Interlaboratorios de Control de Calidad*. INSHT. www.insht.es/PICC
2. UNE-EN ISO/IEC 17043:2010. *Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para los ensayos de aptitud*. (ISO/IEC 17043:2010).
3. Comité Europeo de Normalización (CEN). *Project BC/CEN/ENTR/000/2002-16—Analytical Methods for Chemical Agents—Final Report*, CEN. 2005.

4. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. *Métodos de toma de muestra y análisis*. INSHT. www.insht.es
5. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IfA). *Databases on Hazardous Substances (GESTIS) - GESTIS Analytical Methods*. Sankt Augustin, Germany: BGIA, 2006.
6. ISO 13528:2005. *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*.



PROGRAMA
INTERLABORATORIOS DE
CONTROL DE
CALIDAD



www.insht.es/PICC