

Protocolo de validación para la determinación de gases y vapores orgánicos en aire mediante su captación en muestreadores pasivos

MTA/PV - II(2)/98

Palabras clave: Gases, vapores orgánicos, aire, adsorbentes, muestreadores pasivos, difusión, 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. Determinación del efecto del movimiento externo del aire

4.5. Cálculo de la velocidad de captación por difusión SR

4.6. 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.

La validación de sistemas de difusión requiere un tratamiento diferente al seguido en los sistemas activos, ya que la velocidad de muestreo (SR) puede verse afectada por las características del adsorbente, la velocidad del aire y otros factores 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 por difusión con adsorción en un sólido y posterior análisis, incluyendo el transporte y almacenamiento de las muestras.

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/m^3 (ppm), valor independiente de las variables temperatura y presión atmosférica, pudiendo también expresarse en mg/m^3 para una temperatura de 20 °C y una presión de 101,3 kPa, valor que depende de las citadas variables.

Valor verdadero

El valor teórico de la concentración de la atmósfera es el calculado a partir de los parámetros de la misma, 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.

El valor "verdadero" o aceptado de la concentración del agente químico, durante el muestreo, es el valor teórico corregido en función de la pérdida de masa por unidad de tiempo debida a la captación por los muestreadores. Este factor de corrección se puede determinar mediante la relación entre los valores de la concentración hallados a la entrada y salida de la cámara de muestreo

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.

Muestreador pasivo por difusión

Es un dispositivo capaz de tomar muestras de gases y vapores del ambiente a una velocidad controlada por un proceso físico, tal como la difusión gaseosa a través de orificios, membranas o medios porosos, sin que precise un movimiento forzado del aire a través del muestreador que contiene el adsorbente

Velocidad de captación por difusión

Es una constante característica de cada compuesto químico y cada modelo de muestreador, que engloba la constante de diseño geométrico del mismo y el coeficiente de difusión del mencionado compuesto.

Esta constante permite relacionar la masa de contaminante recogida con la concentración ambiental del mismo y con el tiempo de muestreo de acuerdo con la siguiente expresión:

$$SR = \frac{m}{C \times t} \times 10^6$$

donde:

- SR es la velocidad de muestreo por difusión, expresada en ml/min
- m es la masa de contaminante recogida, expresamente en mg
- C es la concentración ambiental, en mg/m³
- t es el tiempo de muestreo, en min

Dimensionalmente tiene unidades de caudal y puede identificarse con el caudal de aspiración para el cual un muestreo dinámico, realizado durante el mismo período de tiempo, captaría la misma masa de contaminante que el pasivo.

Eficacia de desorción

Es la relación entre la masa de contaminante desorbida de un muestreador pasivo por difusión y la masa adsorbida.

Dosis de exposición

Es el producto de la concentración de la atmósfera en la que se produce la exposición, expresada en partes por millón (ppm) o miligramos por metro cúbico (mg/m³), por el tiempo, expresado en minutos o en horas.

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.

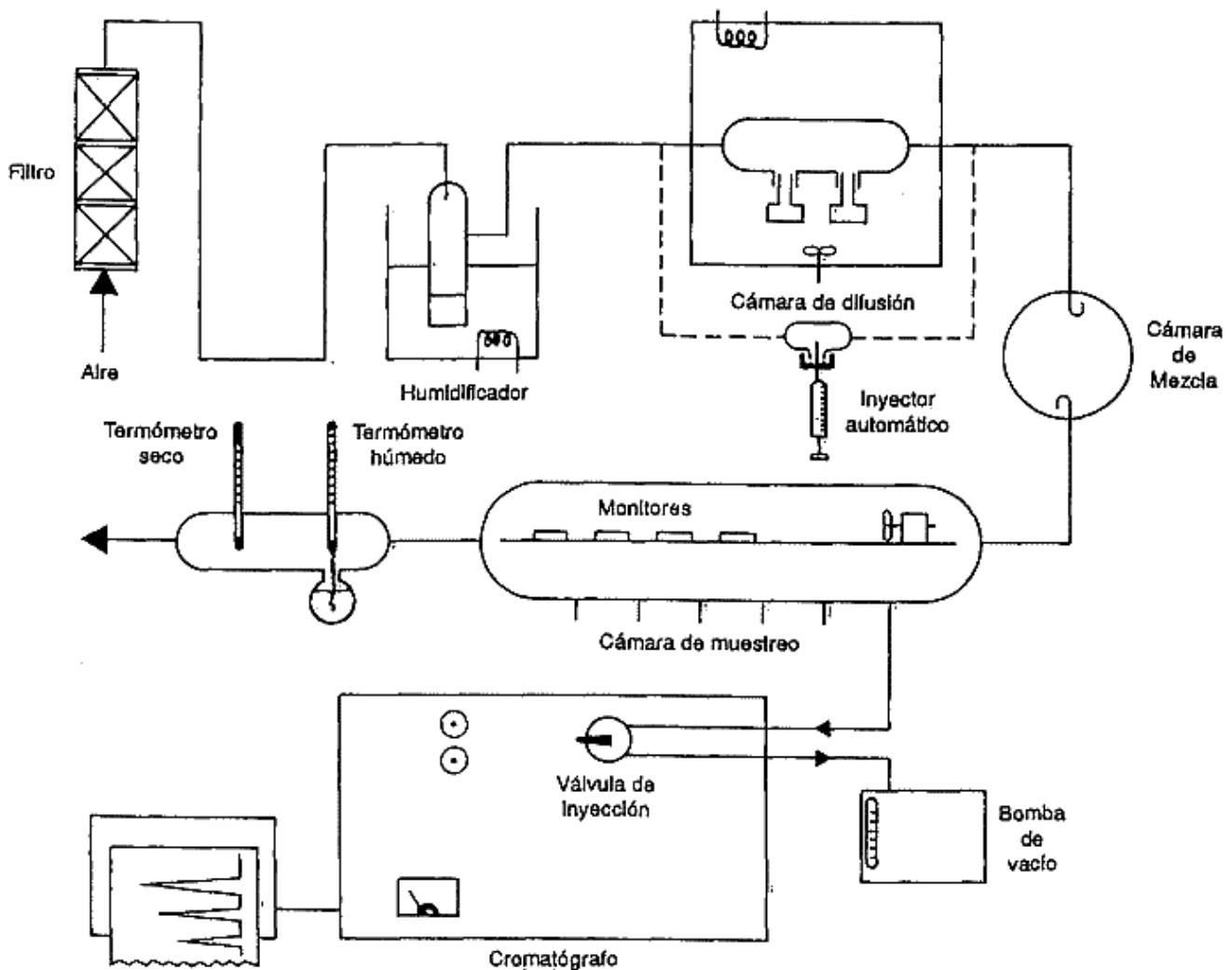


3.2. Aparatos

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 polifluoretileno y con capacidad para albergar al menos seis muestreadores pasivos.

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, suele utilizarse un cromatógrafo de gases equipado con un detector adecuado y una válvula de inyección de gases.

3.2.2. Muestreadores pasivos por difusión Son dispositivos capaces de tomar muestras de gases o vapores de la atmósfera a una velocidad controlada por un proceso físico, tal como la difusión gaseosa a través de una capa de aire estática o la permeación a través de una membrana, pero que no suponga el movimiento forzado del aire a través del muestreador.

3.2.3. 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)

Basándose en el conocimiento sobre el comportamiento de los compuestos de la misma familia en diferentes tipos de adsorbentes.

4.2.2. Tiempo de muestreo

Es el tiempo durante el cual está expuesto el muestreador y por tanto durante el que se produce la captación de los posibles contaminantes.

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 adicionando a los muestreadores cantidades conocidas del analito de interés para comprobar posteriormente la recuperación obtenida. Se efectúa este ensayo a tres niveles diferentes, correspondientes a dosis de exposición comprendidas entre 0,1 VLA (30 min de exposición) y 2 VLA (8 h de exposición). Para esta determinación se necesitan al menos tres muestras para cada nivel de concentración. Las muestras así preparadas se desorben y analizan conforme al procedimiento de medida objeto de validación.

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

Se puede utilizar un procedimiento abreviado determinando la eficacia de desorción con muestras correspondientes a 0,1 VLA (30 min) y 2 VLA (8 h). En este caso el número total 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. Determinación del efecto del movimiento externo del aire

Se debe establecer la velocidad mínima del aire, sobre la cara del muestreador, para la cual se alcanza un valor de la velocidad de captación por difusión SR igual al 95% de la velocidad de captación máxima. Este valor es preciso calcularlo para cada modelo de

muestreador con una especie química.



4.5. Cálculo de la velocidad de captación por difusión SR

Para el cálculo de este parámetro se utilizarán los resultados obtenidos en el ensayo del apartado 4.6.1. El valor experimental de SR será el valor medio de los resultados obtenidos al sustituir los valores (masa de contaminante recogida, concentración ambiental y tiempo de exposición) de cada una de las celdillas del ensayo de 4.6.1. en la ecuación de la velocidad de captación:

$$SR = \frac{m}{C \times t} \times 10^6$$

donde:

SR es la velocidad de muestreo por difusión, expresada en ml/min

m es la masa de contaminante recogida, expresamente en mg

C es la concentración ambiental, en mg/m³

t es el tiempo de muestreo, en min



4.6. Condiciones de muestreo y análisis

4.6.1. Influencia de la concentración de la atmósfera y del tiempo de muestreo

Se generan atmósferas a tres concentraciones diferentes: 0,1; 1 y 2 veces el valor límite ambiental, con una humedad relativa del 50% y a 20 °C de temperatura.

Se exponen 6 muestreadores por cada una de las citadas concentraciones durante unos tiempos de 30 min y 8 h entendidos como valores guías.

NOTA: No debe sobrepasarse la capacidad de adsorción del muestreador. Si fuese necesario se podrían modificar los tiempos de muestreo.

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

Concentración	Tiempo de exposición	
	30 min	8h
0,1 VLA	6	6
1 VLA	6	6
2 VLA	6	6

Se podría empezar el estudio aplicando un procedimiento abreviado con las combinaciones de las concentraciones 0,1 VLA y 2 VLA y los tiempos 30 min y 8 h.

Con el valor de la velocidad de captación por difusión SR obtenido como se indicó en 4.5. se calculan las concentraciones medias y las desviaciones típicas de cada una de las celdillas de la tabla. Para cada nivel de concentración y tiempo de muestreo diferentes 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.

4.6.2. Influencia de la humedad sobre el adsorbente

Se generan atmósferas a dos niveles de concentración: 0,1 y 2 veces el valor límite, con dos grados distintos de humedad relativa: 20% y 80% y a una temperatura de 20 °C.

Por cada grado de humedad (20% y 80%) se exponen 6 muestreadores a una concentración de 0,1 VLA durante 30 min y otros 6 muestreadores a una concentración de 2 VLA durante 8 h de acuerdo con el siguiente esquema:

Concentración	Humedad relativa	
	20%	80%

0,1 VLA (30 min)	6	6
2 VLA (8 h)	6	6

Para cada combinación de concentración y humedad 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.

4.6.3. Estudio de la estabilidad y 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, con una humedad relativa del 80% (o la máxima ensayada) y a una temperatura de 20 °C.

Se exponen 6 muestreadores a una concentración de 0,1 VLA durante 30 min y otros 6 muestreadores a una concentración de 2 VLA durante 8 h.

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

Tiempo del Análisis	Concentración	
	0,1 VLA (30 min.)	2 VLA (8 h)
Inmediato	3	3
14 días (Tª ambiente)	3	3

La conservación de las muestras es un factor crítico en la evaluación del método. Se considera que no existen problemas de almacenamiento si los resultados obtenidos en los análisis efectuados a los 14 días no difieren de los obtenidos para las muestras analizadas inmediatamente tras el muestreo, 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 se recomienda introducir los cambios necesarios para solventar estos problemas.

4.6.4. Estudio de la difusión reversa

El objeto de este ensayo es comprobar si se produce difusión reversa en los muestreadores. Para comprobarlo se genera una atmósfera a 2 VLA de concentración, 80% de humedad relativa y 20 °C de temperatura, y se exponen 8 muestreadores a dicha atmósfera durante 30 min (tiempo mínimo ensayado en el experimento del apartado 4.5.).

Se analizan seis de esas muestras de forma inmediata y las dos restantes se exponen de nuevo durante un periodo de tiempo igual a la diferencia entre el tiempo máximo y el mínimo ensayados, es decir, 7 h 30 min (véase 4.5.), en una atmósfera exenta del contaminante en estudio. Posteriormente se analizan y se comparan los resultados con los obtenidos para las 6 muestras analizadas previamente.

NOTA: Este ensayo puede desarrollarse conjuntamente con el descrito en 4.5. exponiendo para las condiciones reseñadas (2 VLA y 8 h) 8 muestreadores y utilizando los dos sobrantes para comprobar una posible difusión reversa.



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 $100 \cdot \frac{|\bar{X} - x_{ref}|}{x_{ref}}$ 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 4.6.1. y 4.6.2.



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 838. **Atmósferas en el lugar de trabajo. Muestreadores pasivos por difusión para la determinación de gases y vapores. Requisitos y métodos de ensayo.**

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-Crucés - 48903 BARACALDO (VIZCAYA)

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

Correo electrónico.- cnvminsht@mtas.es

