

# **PROGRAMA INTERLABORATORIOS DE CONTROL DE CALIDAD PARA ANALISIS DE METALES EN AIRE**

José Bartual Sánchez - CNCT BARCELONA - I.N.S.H.T.

## **INTRODUCCION**

*La presencia de metales o sus compuestos en los ambientes de trabajo es una importante causa de riesgo para la salud de los trabajadores expuestos debido a la toxicidad que suelen poseer estos contaminantes.*

*La evaluación y control de la exposición a estas sustancias, a fin de proteger la salud de los trabajadores, implica la medición de las concentraciones ambientales de las mismas en condiciones que permitan la comparación con los valores límites que tengan asignados.*

*La realización de estas mediciones no es sencilla, ya que la metodología analítica que se suele utilizar incluye tratamientos de digestión química y la aplicación de técnicas espectrométricas, lo cual se traduce en resultados que pueden estar afectados por múltiples causas de error.*

*Por ello, para obtener en estas mediciones resultados fiables, que ofrezcan garantía para sustentar la adopción de las adecuadas medidas de prevención, conviene utilizar métodos analíticos normalizados y mantener controles de calidad internos de cada laboratorio (intralaboratorio) y externos entre laboratorios (interlaboratorios) que efectúen este tipo de análisis.*

*Como este planteamiento tiene igualmente validez para otros tipos de determinaciones analíticas utilizadas en la protección de la salud laboral, el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo inició en 1981 un Programa Interlaboratorios de Control de Calidad (PICC), destinado a incorporar sucesivamente pruebas de control para los más importantes tipos de análisis, con la finalidad de facilitar el autocontrol de los laboratorios que participan en la realización de las correspondientes determinaciones.*

*Los motivos anteriormente expuestos llevaron en 1986 a incorporar al PICC un control para el análisis de metales en aire (PICC-MET), que se destinó inicialmente a las determinaciones de plomo inorgánico, debido a la importancia de este metal en Higiene Industrial, que es objeto de normativas específicas, tanto nacionales (O.M. de 9 de Abril de 1986, B.O.E. de 24-4-86) como internacionales, en las que las mediciones de la concentración ambiental de plomo juegan papel básico en el conjunto de la actuación preventiva dispuesta. Posteriormente se ha incluido en el PICC-MET el control de las determinaciones de cromo en aire, por tener también este metal una importante acción tóxica que, aunque diferente según los estados de oxidación que presente, justifica su determinación primaria como elemento metálico y, en consecuencia, el establecimiento de un control de calidad sobre este tipo de análisis.*

*Desde la fecha de su inicio, la participación en el PICC-MET ha estado abierta a todos los laboratorios interesados en un Control de calidad para análisis en el aire de los metales indicados. Esta participación, al igual que en los demás Programas del PICC, es totalmente anónima, garantizándose que los resultados individuales de cada participante son exclusivamente conocidos por el propio laboratorio y el Coordinador del Programa.*



**CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS DE CONTROL**

Las muestras están constituídas por filtros Millipore de ester de celulosa, tipo AAWP O3700, de 37 mm de diámetro y 0.8 µm de tamaño de poro, sobre los que se han depositado mediante un dispensador automático determinadas cantidades de cada metal en forma de solución acuosa, dejando luego evaporar hasta sequedad a temperatura ambiente.

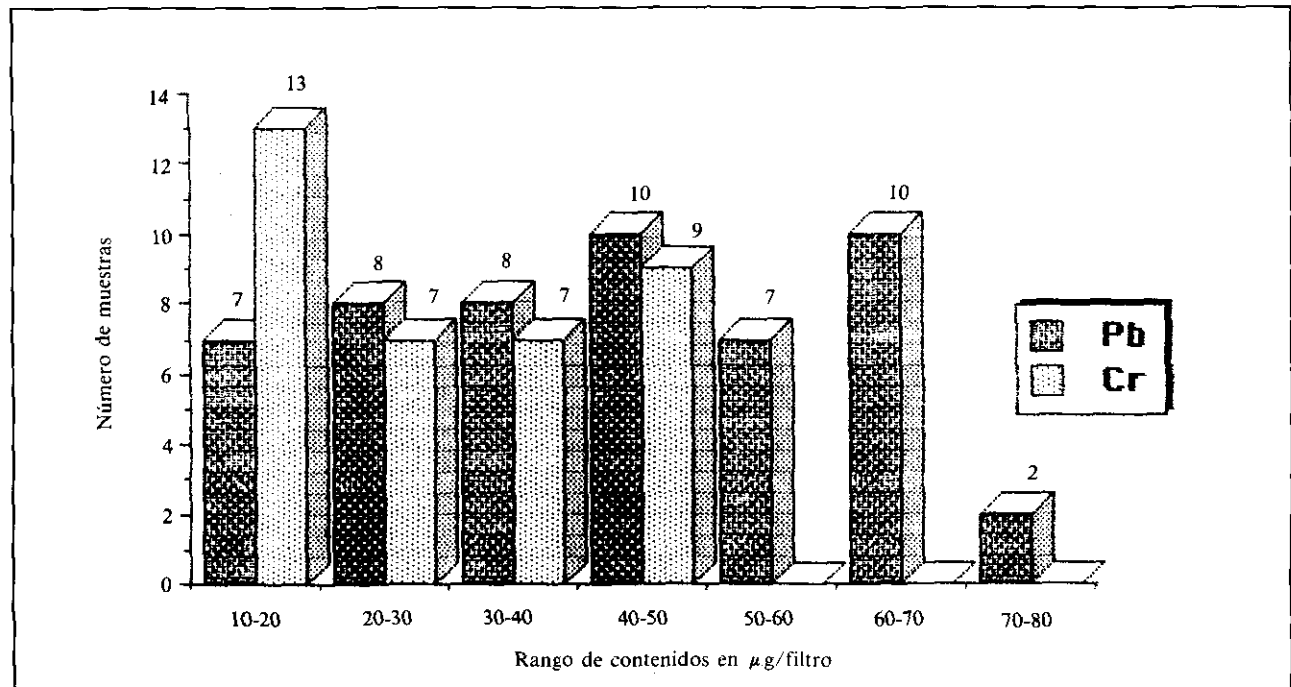
Las cantidades de cada metal que han estado presentes en las 52 series de muestras preparadas hasta la fecha para el Control se distribuyen según se indica en *Figura 1*.

tes reciben, junto con las muestras, una carta de presentación del envío y un impreso para la remisión de los resultados analíticos, donde se indica la fecha tope para su recepción.

La frecuencia de los envíos en el PICC-MET es de cuatro al año. Los envíos se suelen efectuar en los meses de Marzo, Junio, Septiembre y Diciembre. Hasta la fecha se han completado 13 envíos.

El plazo para la recepción de los resultados es de unos 25-30 días, dependiendo del número de jornadas laborables comprendidas en el mismo.

Los resultados de todos los Laboratorios participantes se procesan mediante un programa de cálculo estadístico, y se



*Figura 1. Distribución de contenidos*

El contenido en plomo de las muestras está comprendido entre 10 y 80 µg/filtro, y el contenido en cromo entre 10 y 50 µg/filtro. Estos contenidos están delimitados por las cantidades que pueden captarse en un muestreo ambiental real con presencia de estos metales a niveles próximos a sus límites de exposición.

Formando parte de las pruebas previas al inicio del Control, una vez puesto a punto el sistema de deposición de las soluciones patrón sobre los filtros, se efectuó un estudio de repetibilidad del análisis de series de muestras idénticas, obteniéndose como resultado un coeficiente de variación CV = 2.54%.

**ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO**

El esquema de funcionamiento del Control consiste en el envío periódico de un conjunto igual de muestras a cada Laboratorio participante. Cada envío consta de cuatro muestras que contienen cantidades diferentes de ambos metales, siempre dentro de los intervalos indicados, y de una muestra en blanco, constituida por un filtro sin adicionar, para su utilización como control interno. Los Laboratorios participan-

elaboran informes individualizados para cada participante, siguiendo los criterios que se exponen más adelante.

**CRITERIOS DE VALORACION**

**Eliminación de resultados anómalos**

Teniendo en cuenta el valor del CV obtenido en las pruebas de repetibilidad efectuadas y la precisión característica de los métodos analíticos normalizados para metales en aire, se ha establecido un coeficiente de variación del 12%, en principio, como límite ideal para los resultados del Control. Cuando el conjunto de resultados de una serie de muestras de control supera este valor, se aplica una prueba de Windsor a los mismos. La aplicación de esta prueba permite compensar el importante efecto de distorsión de algunos pocos resultados, que debido a errores ocasionales se apartan anormalmente de los restantes, pero sin eliminarlos.

La windsorización consiste en ordenar los resultados según su magnitud y sustituir el α/2 por ciento de los valores de cada extremo, superior e inferior, de la serie resultante

por otros tantos valores iguales al más próximo que quede en el conjunto. Adoptando un valor de  $\alpha = 10\%$ , la windsorización de conjuntos con menos de 40 resultados, como ocurre en nuestro caso, significa substituir sólo los dos valores extremos del grupo.

## Valor medio e intervalo de aceptabilidad

El valor medio para cada muestra se calcula del conjunto de resultados obtenidos, después de aplicar la prueba de Windsor.

Una vez determinados el valor medio y la desviación estándar definitivas de cada conjunto de resultados, se establecen los límites de aceptabilidad, equivalentes al valor medio más y menos tres veces la desviación estándar. Aquellos resultados que quedan fuera de estos límites se les considera «anómalos» («outliers»).

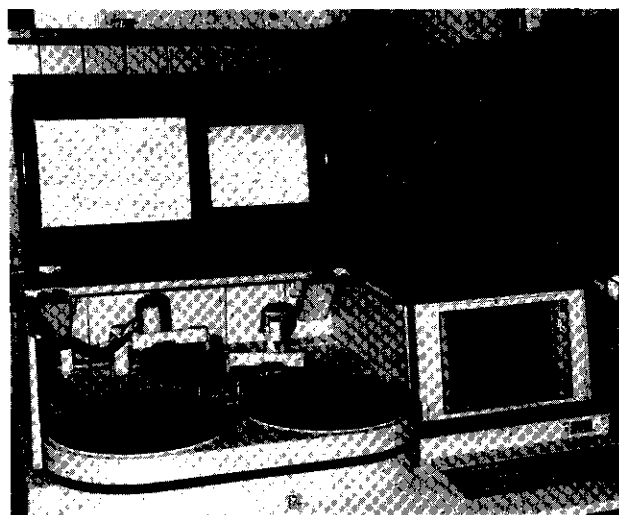
## Informes de resultados

Mediante un programa de cálculo preparado al efecto se elaboran informes individualizados para cada participante. Estos informes muestran los valores medios, los coeficientes de variación, una indicación si se ha aplicado la prueba de Windsor y en este caso los valores medios y coeficientes de variación resultantes, el intervalo de aceptabilidad y una gráfica para cada metal con la desviación de los resultados respecto a la media, acotado en unidades de desviación estándar, correspondientes a los cuatro últimos envíos del Control. También se contabilizan los valores que han resultado «anómalos», distinguiendo entre los altos y los bajos, según estén situados respecto al valor medio.

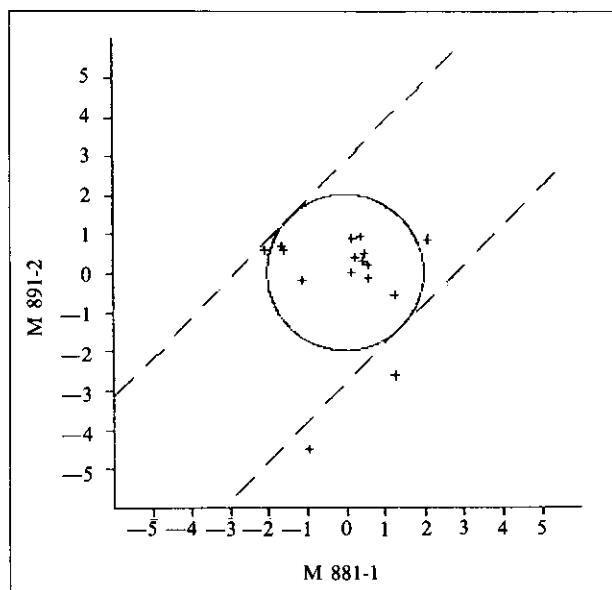
Ocasionalmente, los informes incluyen las gráficas de Youden correspondientes a los resultados obtenidos por cada Laboratorio en el análisis de muestras iguales, remitidas en diferentes envíos o en un mismo envío del Control.

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

En base a los criterios anteriormente expuestos, el análisis de los resultados del PICC-MET puede centrarse en una valoración de los coeficientes de variación que se han obteni-

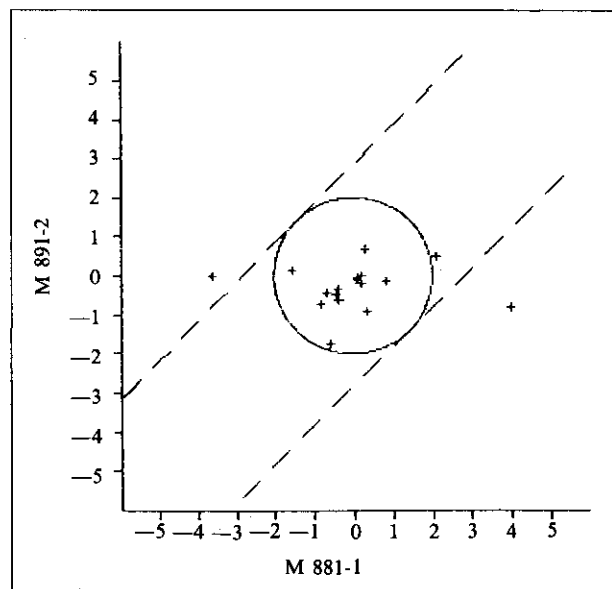


## PLOMO



PICC-MET. Diagramas de Youden

## CROMO



PICC-MET. Diagramas de Youden

do, en el número de valores que han estado calificados como «anómalos» y en el resultado de los ensayos de repetibilidad que se han llevado a cabo.

En las *Tablas 1 y 2* se presentan los coeficientes de variación para Plomo y Cromo, respectivamente de cada uno de los envíos efectuados, con una indicación «W» cuando corresponden a datos windsorizados, acompañados del número de los correspondientes valores que resultaron «anómalos» («outliers»). También están señaladas las muestras repetidas cuyos resultados se comparan más adelante.

# CONDICIONES DE TRABAJO Y SALUD

**TABLA I**  
**PLOMO**

RONDA	RESULTADOS	MUESTRA	COEF. VAR.	«OUTLIERS»
1	7	1	8,9	0
		2	10,1	0
		3	10,4	0
		4	8,8	0
2	14	1	14,2 W	2
		2	9,3 W	1
		3	17,6 W	1
		4	20,9 W	1
3	14	1	6,9 W	1
		2	19,1 W	1
		3	11,2 W	
		4	15,0 W	2
4	18	1	7,9	0
		2	17,3 W	1
		3	7,5 W	1
		4	9,0 W	2
5	18	1*	15,6 W	0
		2	9,7 W	1
		3	18,7 W	0
		4	16,7 W	1
6	17	1#	11,4	0
		2	16,7 W	0
		3	11,7	0
		4	22,8 W	0
7	17	1	11,9 W	0
		2	14,8 W	0
		3	13,6 W	0
		4	11,8	0
8	18	1	12,5 W	0
		2	10,7 W	1
		3	13,7 W	1
		4	10,8 W	1
9	22	1	9,5	0
		2*	13,6 W	1
		3	19,1 W	1
		4	24,0 W	0
10	19	1	10,5	0
		2	11,2	0
		3#	8,9	1
		4	7,3	0
11	21	1	17,7 W	2
		2	19,6 W	1
		3	24,2 W	1
		4	14,0 W	1
12	22	1	16,4 W	1
		2 e	13,3 W	1
		3	14,4 W	1
		4 e	23,1 W	1
13	27	1	10,1 W	1
		2	9,2	0
		3	9,3 W	1
		4	11,5	0

\* # e Muestras idénticas entre sí.

# CONDICIONES DE TRABAJO Y SALUD

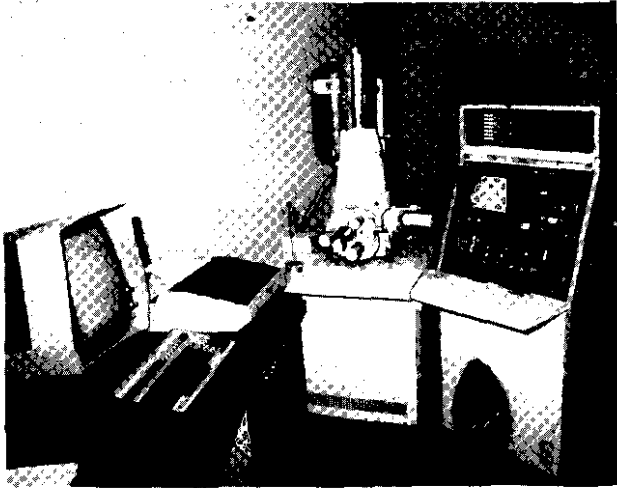
**TABLA 2**  
**CROMO**

RONDA	RESULTADOS	MUESTRA	COEF. VAR.	«OUTLIERS»
5	18	1*	16,7 W	2
		2	22,0 W	1
		3	16,5 W	0
		4	16,0 W	2
6	17	1#	16,9 W	0
		2	8,5 W	2
		3	19,4 W	1
		4	11,2 W	1
7	16	1	17,1 W	1
		2	16,3 W	1
		3	18,8 W	1
		4	19,7 W	1
8	18	1	15,3 W	1
		2	15,4 W	0
		3	14,8 W	1
		4	15,7 W	1
9	22	1	20,7 W	1
		2*	19,2 W	1
		3	16,5 W	1
		4	16,6 W	1
10	18	1	15,6 W	1
		2	30,1 W	0
		3#	13,3 W	1
		4	16,0 W	2
11	20	1	25,5 W	1
		2	10,5 W	1
		3	9,7 W	1
		4	11,3 W	1
12	21	1	13,0 W	1
		2	40,7 W	1
		3	26,8 W	1
		4	11,8 W	1
13	25	1	11,1 W	2
		2	19,0 W	1
		3	16,2 W	1
		4	15,2 W	1

\* # Muestras idénticas entre sí.

**TABLA 3**  
**DISTRIBUCION DE LOS LABORATORIOS PARTICIPANTES**

INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO .....	8
CENTROS DE SEGURIDAD E HIGIENE DE COMUNIDADES AUTONOMAS .....	5
UNIVERSIDADES .....	2
OTROS CENTROS OFICIALES .....	4
MUTUAS PATRONALES .....	2
SERVICIOS DE PREVENCION DE EMPRESAS .....	4
LABORATORIOS PRIVADOS .....	2
<b>TOTAL .....</b>	<b>27</b>

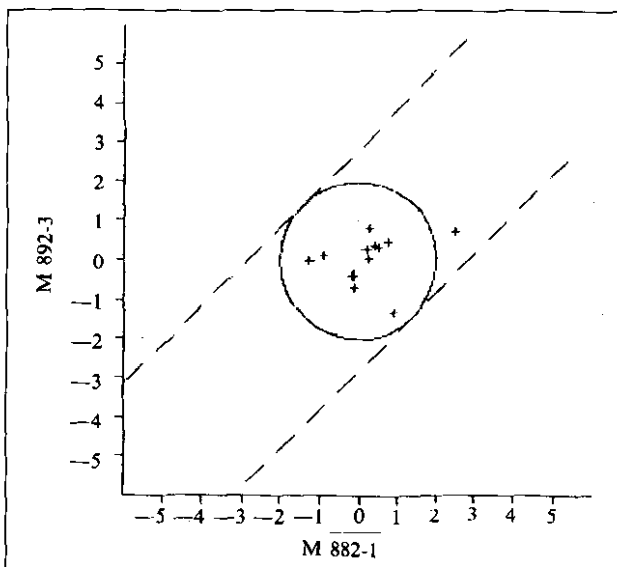


Puede observarse que para el plomo, de entre los 52 coeficientes de variación referenciados, 26 están por debajo del límite ideal del 12%, y para el cromo, sólo 7 de los 36 valores están por debajo de este límite. En ambos casos se evidencia una dispersión de resultados algo superior a la que razonablemente podría conseguirse.

Una comparación entre el valor medio de las diferentes series de muestras y sus respectivos coeficientes de variación no permite establecer una correlación definida entre ambos parámetros. Debe tenerse en cuenta, no obstante, que el número de resultados en cada serie es bastante bajo, por lo cual los valores discrepantes tienen un peso muy importante, a pesar de la windsorización de los resultados, ya que frecuentemente este tratamiento no elimina todos los valores con errores ocasionales elevados.

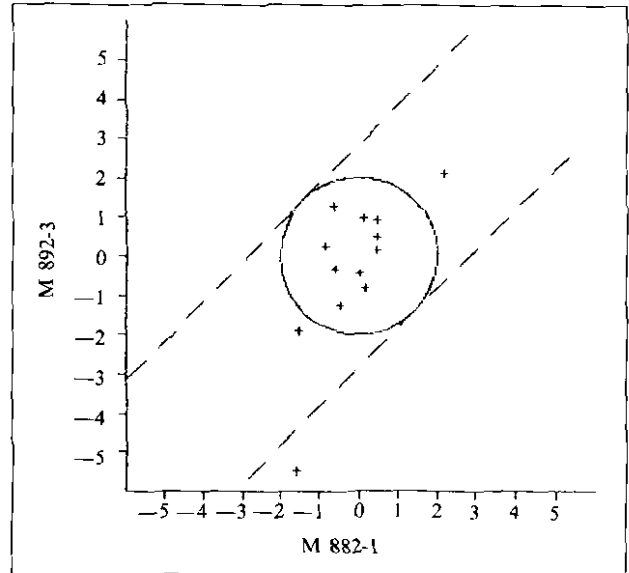
En la *Figura 2* se indica el reparto de valores «anómalos» por Laboratorios. Debe indicarse que, en varios casos, los valores «anómalos» se han obtenido en las primeras rondas en que participó el respectivo Laboratorio.

## PLOMO



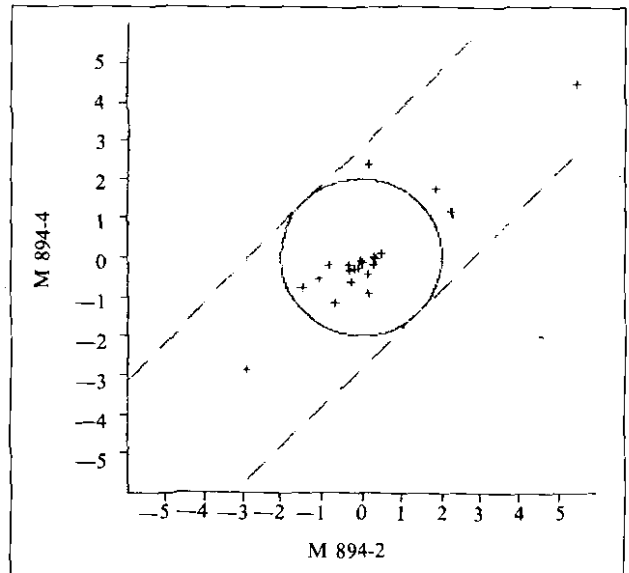
PICC-MET. Diagramas de Youden

## CROMO



PICC-MET. Diagramas de Youden

## PLOMO



PICC-MET. Diagramas de Youden

El resultado de los ensayos de repetibilidad se muestra en las *gráficas de Youden* adjuntas. Cuatro de ellas corresponden a dos pares de muestras idénticas incluídas en dos rondas diferentes, y la otra a dos muestras, conteniendo igual cantidad de plomo remitidas en el mismo envío.

Para construir estas gráficas los resultados de todos los Laboratorios se han transformado mediante la ecuación:

$$R = \frac{\text{Result} - \text{Media}}{\text{S.D.}}$$

donde la media y la desviación estándar (S.D.) correspon-

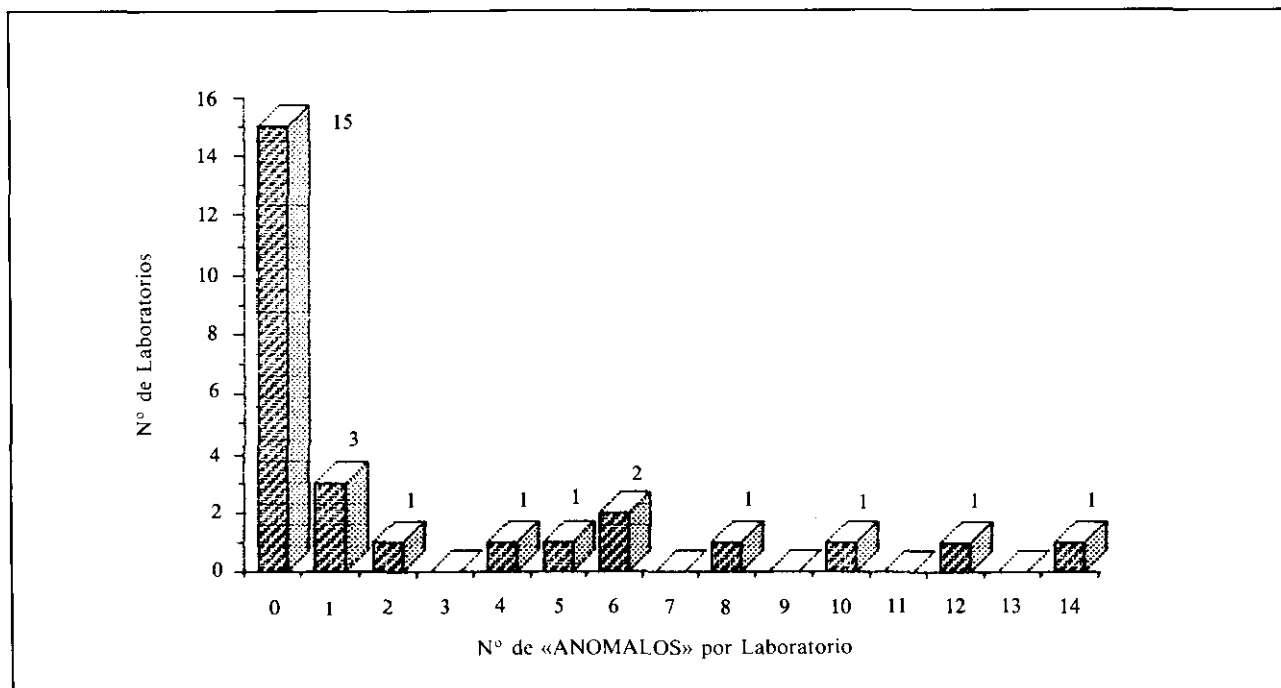


Figura 2. Distribución de los valores «ANOMALOS».

den a las obtenidas después de aplicar el test de Windsor, cuando fue necesario, para cada muestra y contaminante.

Cuando el valor resultante de R es mayor en valor absoluto que 5.5, se ha hecho igual a 5.5, conservando el signo.

Los pares de valores transformados, correspondientes a ambas muestras, son los representados gráficamente en el dia-

grama. Las escalas de S.D. en los ejes X e Y son idénticas, de forma tal que ha podido dibujarse una circunferencia cuyo centro es O.O (de los valores transformados) y con un radio igual a 2S.D. Posteriormente se han trazado dos paralelas tangentes a esta circunferencia con una inclinación de 45° respecto a los ejes X e Y.

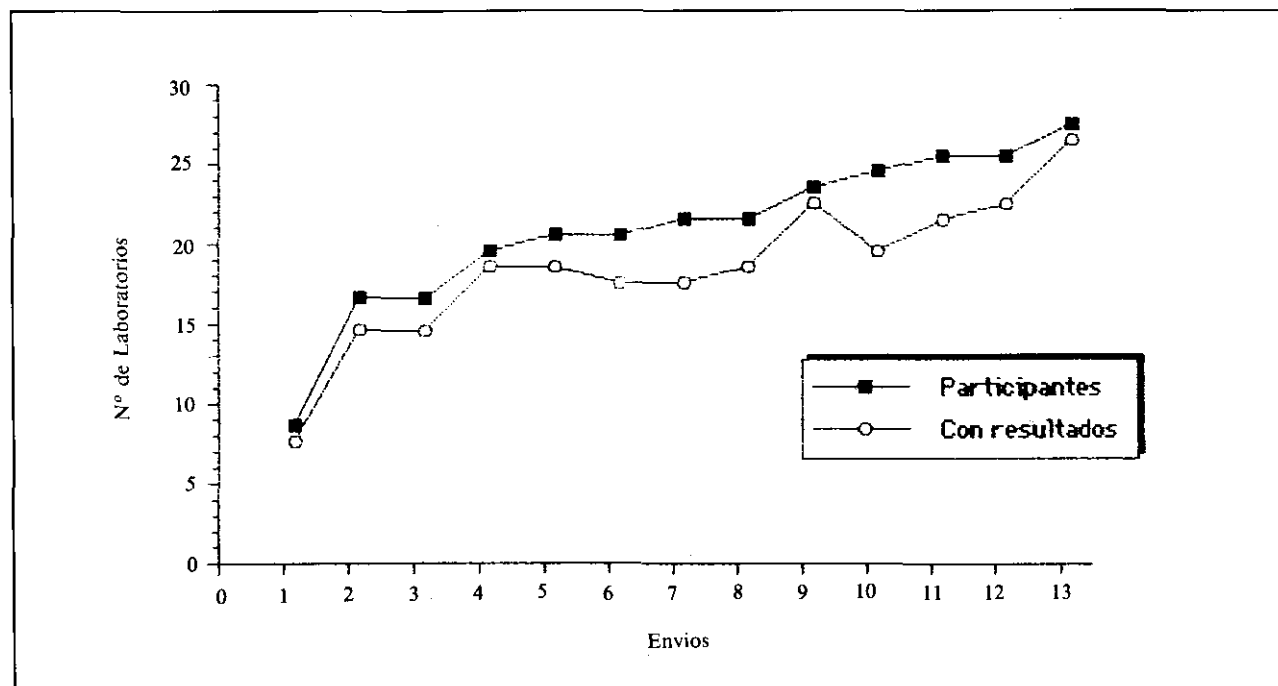


Figura 3. Participación en el Programa.

Pueden considerarse exactos y reproducibles los resultados que quedan dentro del círculo. Los resultados que caen fuera del círculo pero dentro de las paralelas indican la presencia de inexactitud. Los resultados que caen fuera de las paralelas indican principalmente falta de reproducibilidad.

### **PARTICIPACION EN EL CONTROL Y PERSPECTIVAS**

El Control PICC-MET se inició, en periodo de pruebas, con la participación exclusiva de Laboratorios del propio I.N.S.H.T. En rondas sucesivas se han incorporado progresivamente otros Laboratorios, siguiendo la evolución que se muestra en la *Figura 3*.

Actualmente están inscritos en el Control 27 Laboratorios, de ellos 26 nacionales y 1 portugués.

La distribución de estos Laboratorios por sectores de actividad se indica en la *Tabla 3*.

Como ya se ha indicado anteriormente, la participación en el PICC-MET está abierta a todos los laboratorios interesados, a los que se invita a participar sin más compromiso que la voluntad de hacerlo con la máxima regularidad posible.

Sería beneficiosa la participación de un mayor número de laboratorios, porque de este modo la influencia de los valores «anómalos» sobre la media, correspondiente al conjunto completo de los resultados, sería menor que en la actualidad, tal como se ha señalado con anterioridad.

En una próxima fase, se espera poder incorporar al Control un tercer metal del mayor interés general. Otra posibilidad, condicionada al aumento del número de laboratorios participantes, es la comparación de resultados en función del procedimiento utilizado en determinados pasos de la metodología analítica, como la calibración, la digestión de las muestras, u otros.

# TOXICOCINETICA APLICADA A LA HIGIENE INDUSTRIAL

Este libro presenta el contenido esencial de la farmacocinética de forma fácil y asequible, para su aplicación a los problemas específicos en el campo de la Higiene Industrial.

Muestra los conceptos anatómicos, fisiológicos y fisicoquímicos que afectan a la absorción, distribución y excreción de los xenobióticos así como algunos casos prácticos.

#### **FICHA TECNICA**

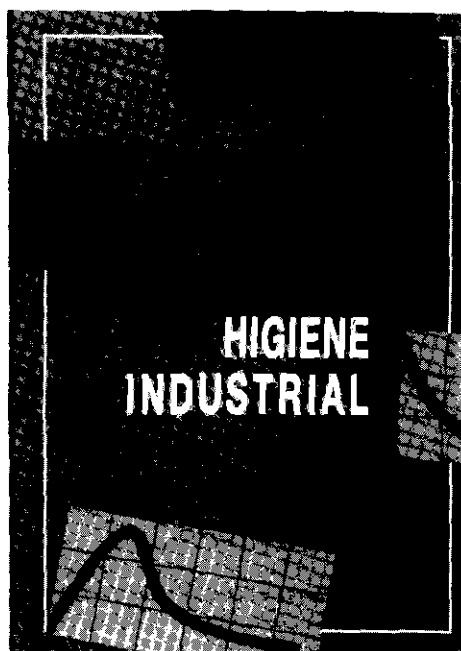
Tamaño: 24 × 17 cm.- 206 páginas.

I.S.B.N.: 84-7425-292-X

Depósito Legal: M-39349-1988

Edita: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.

Precio: 1.500 ptas. + 6% de IVA.



**Autores:** Enrique González - M<sup>a</sup> Carmen Ugarte - José N. Tejedor.  
Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.