

Sección Técnica

*Este artículo fue publicado en el número 22-2002, páginas 13 a 18.
Siguiendo la línea de la página Web del INSHT se incluirán los textos íntegros de los artículos
prescindiendo de imágenes y gráficos no significativos.*

Investigaciones sobre materia particulada: primera prueba interlaboratorios para determinaciones de polvo y sílice cristalina

M^a Carmen Arroyo Buezo

José M^a Rojo Aparicio

Centro Nacional de Verificación de Maquinaria. INSHT

mcarroyo@mtas.es

Este estudio muestra los avances sobre el conocimiento de la materia particulada comúnmente conocida como "polvo", y las nuevas líneas de trabajo desarrolladas por el Centro Nacional de Verificación de Maquinaria del INSHT.

1. Introducción

Con el nombre de materia particulada se denominan de forma genérica a los contaminantes que se presentan como partículas suspendidas en el aire. Cuando las partículas son sólidas se utiliza también comúnmente el término polvo. La sílice es uno de los contaminantes que se incluyen entre la materia particulada sólida, siendo la evaluación de polvo en general y de polvo silíceo en particular una de las más frecuentes en higiene industrial.

Sin embargo, estas evaluaciones no resultan satisfactorias con la metodología actual. Por una parte es necesario tener en cuenta las fracciones por tamaño de partícula de la materia particulada definidas por las normas UNE EN 481, ISO 7708 (equivalentes), y las limitaciones de los sistemas de muestreo disponibles para recoger dichas fracciones. Por otra parte, las determinaciones de sílice cristalina presentan una alta variabilidad analítica debida tanto a la aplicación de diferentes métodos analíticos, como a la escasez de programas de control de calidad para los laboratorios.

El Centro Nacional de Verificación de Maquinaria del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene del Trabajo tiene entre sus actividades de especialización la normalización de métodos de toma de muestras y análisis y la coordinación y desarrollo de programas de control de calidad para las determinaciones de agentes químicos. También en este Centro se está preparando una nueva línea de trabajo para el estudio de la materia particulada. Por esta razón, se están desarrollando varias investigaciones para el estudio y mejora de las determinaciones de polvo y sílice cristalina, entre los que se incluyen la

realización, en el segundo semestre del año 2000, de una prueba interlaboratorios cuyos resultados se resumen en este trabajo.

2. Descripción de la prueba

Las características principales que definen la prueba experimental se resumen en la tabla 1.

TABLA 1
Descripción de la prueba interlaboratorios

Tipo de muestras	Filtros de membrana de policloruro de vinilo (PVC) de 37 mm de diámetro y 5 mm de tamaño de poro cargados con una mezcla de óxido de zinc y sílice cristalina (cuarzo)
Determinaciones realizadas	<ul style="list-style-type: none">• Gravimetría de polvo (Intervalo: 0,40 - 0,65 mg)• Contenido en sílice cristalina (Intervalo: 50 - 180 µg)
Nº de muestras	<ul style="list-style-type: none">• 5 filtros con distintas cantidades dosificadas (representativos de las muestras reales)• 1 filtro blanco
Nº de participantes	6 laboratorios de Higiene Industrial
Técnicas analíticas	<ul style="list-style-type: none">• Polvo: Balanza analítica• Sílice: Espectrofotometría IR o Difracción de Rayos X

Para que fuera posible realizar la determinación gravimétrica, se envió a cada laboratorio participante una serie de filtros blancos con el fin de que éstos realizaran la pesada previa a la dosificación del polvo en los mismos. Los filtros corresponden todos al mismo fabricante y lote de fabricación. La dosificación del polvo se realizó simultáneamente para todos los filtros una vez que fueron prepesados por los laboratorios y devueltos al laboratorio del CNVM.

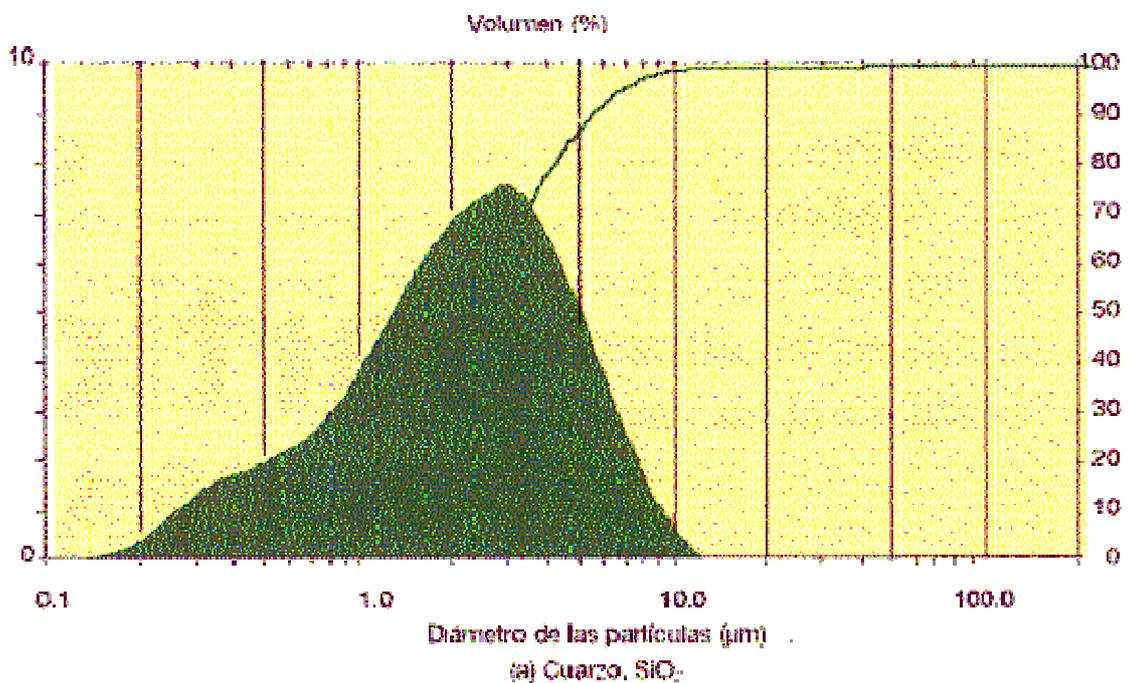
3. Preparación de las muestras

3.1. Caracterización del polvo

La materia particulada sólida empleada en la prueba de intercomparación fue caracterizada tanto en pureza química como en tamaño de partícula. Es sabido que el tamaño de partícula influye de manera importante en las determinaciones de sílice, por lo que este factor debe ser tenido en cuenta si se pretenden estudiar la comparabilidad y

reproducibilidad de los resultados. El cuarzo empleado, BCR N° 66, es un material de referencia certificado como distribución acumulativa de tamaño de partícula, donde el 99,6% de las mismas tienen un diámetro de Stokes menor o igual a 3,50 mm. El material inerte elegido para acompañar al cuarzo es óxido de cinc (ZnO) que además de no interferir en las "lecturas" del cuarzo, tanto por infrarrojo como por difracción de rayos X, es muy estable y no sufre solubilizaciones parciales en agua o en medios químicos no muy agresivos.

La selección del tamaño de partícula del óxido de cinc se llevó a cabo mediante el método de sedimentación, recogiendo la fracción de tamaño $> 1 \mu\text{m}$ que es la que proporciona mejor repetibilidad en la dosificación de este polvo en las membranas de PVC. Las distribuciones de tamaños de partícula de los constituyentes de la mezcla de polvo empleado se muestran en la figura 1.



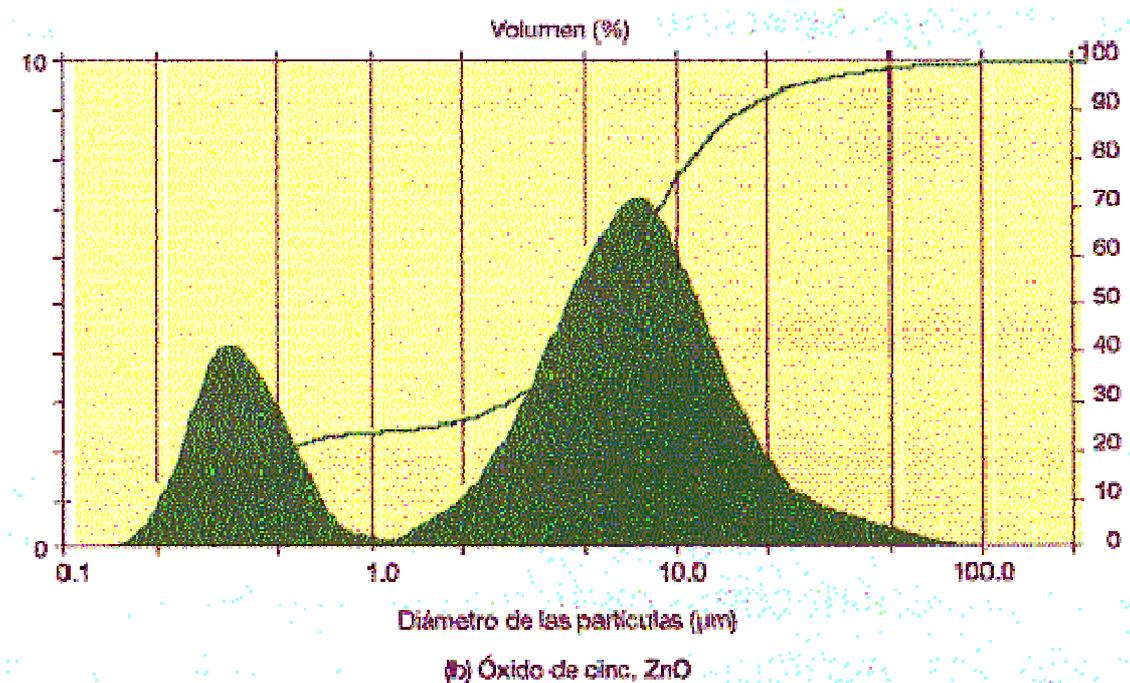


Figura 1.
Tamaños de las partículas sólidas empleadas en los depósitos:
(a) cuarzo y
(b) óxido de cinc.

3.2. Dosificación de polvo

El depósito de polvo en los filtros se realizó mediante dosificación de suspensiones acuosas independientes de óxido de zinc y cuarzo. Para la obtención de muestras iguales para cada nivel de concentración, necesarias para las pruebas interlaboratorios, se realizaron numerosos ensayos previos orientados a desarrollar el sistema de dosificación óptimo. La obtención de coeficientes de variación inferiores a 3% para gravimetría y 10% para sílice, se consideraron aceptables teniendo en cuenta que en las determinaciones de materia particulada están sometidas a una mayor variabilidad que las determinaciones, por ejemplo, de gases y vapores.

3.3. Homogeneidad de los lotes de muestras

Para verificar la homogeneidad de los depósitos de polvo en los filtros antes de ser enviados a los laboratorios, se realizó también su determinación gravimétrica en el CNVM obteniéndose un coeficiente de variación entre réplicas $\leq 2\%$.

4. Resultados obtenidos de análisis estadísticos

Los resultados obtenidos en el análisis de las muestras se recogen en la tabla 2. En la última columna se han calculado los porcentajes de SiO_2 que corresponderían en cada caso en función de los valores de sílice y gravimétrico.

TABLA 2
Resultados obtenidos(*). Valores anómalos

LAB	TÉCNICA ANALÍTICA (SiO ₂)	MUESTRA	RESULTADO GRAVIMETRÍA (MG)	RESULTADO SiO ₂ (µg)	% SiO ₂
1	IR	1	0,71	50	11,1
2	IR		0,59	150 (*)	25,4
3	DRX		0,66	47,2	7,2
4	DRX		0,66	69	10,4
5	IR		0,64	62	9,7
6	IR		0,58	23,3	4
1	IR	2	0,70 (*)	100	22,7
2	IR		0,55	350 (*)	63,6
3	DRX		0,59	54,8	9,3
4	DRX		0,53	140	26,7
5	IR		0,54	136	25
6	IR		0,51	109,8	21,5
1	IR	3	0,26 (*)	7	-
2	IR		0,01	10	-
3	DRX		0,08	9,4	-
4	DRX		0,01	6	-
5	IR		0,00	0,2	-
6	IR		-0,02	0	-
1	IR	4	0,48	148	67,3
2	IR		0,47	420 (*)	89,4
3	DRX		0,41	86,7	21,1
4	DRX		0,42	182	43,7
5	IR		0,42	177,9	42,7
6	IR		0,36	71,6	19,9
1	IR	5	0,70 (*)	71	16,1
2	IR		0,56	260 (*)	46,4
3	DRX		0,57	58,7	10,3
4	DRX		0,55	94	17,1
5	IR		0,53	101	18,9
6	IR		0,48	18,1	3,8

4.1. Gravimetrías

Algunos laboratorios han empleado balanzas de 5 cifras (0,01 mg) mientras que otros han dado los resultados con balanzas de seis cifras (0,001 mg). Estos últimos valores se

han redondeado para presentar todos los resultados, en miligramos, con dos cifras decimales.

La representación gráfica en diagramas de cajas de los resultados gravimétricos (no incluidos para no alargar la extensión de este artículo), indican que en cuatro de las cinco muestras hay valores extremos que deben considerarse anómalos. Estos valores, señalados con (*) en la tabla 2, se agrupan en un único laboratorio (etiquetado como laboratorio nº 1), por lo que se decide considerar a este laboratorio como anómalo y excluir sus datos del resumen estadístico que se indican en la tabla 3.

TABLA 3
Estadística descriptiva de las determinaciones gravimétricas

MUESTRA	Nº DE VALORES	VALOR DE REFERENCIA [MEDIA (mg)]	DESVIACIÓN	CV (%)
1	5	0,63	0,03	6,3
2	5	0,54	0,03	5,5
4	4	0,43	0,03	7
5	4'	0,55	0,02	3,6

Como valor de referencia se considera apropiado utilizar el valor de consenso calculado por la media aritmética de todos los laboratorios (excepto el laboratorio considerado anómalo). Para facilitar el análisis estadístico se calculan los valores normalizados (V_N) de todos los resultados según: $V_N = \text{Resultado} / \text{Valor de Referencia}$. Esta transformación permite agrupar los datos ($N= 18$) independientemente del nivel de concentración para aplicar un análisis de varianza (ANOVA). Con el ANOVA de un factor (muestra ó nivel de concentración) se deduce que no hay diferencias significativas ($F < 0,01$; Sig= 1,00) lo que permite calcular una variabilidad global para todas las muestras resultando un coeficiente de variación global (CV_T) del 5%.

4.2. Sílice cristalina

Se observan diferencias importantes en los resultados emitidos por los laboratorios para las mismas muestras y en todas ellas se presentan valores anómalos, marcados (*) en la tabla 2. Al igual que en el caso de las gravimetrías la mayoría de estos valores están asociados a un único laboratorio, que en este caso corresponde al laboratorio nº 2. Este laboratorio se considera anómalo por lo que se excluyen sus resultados para el resumen estadístico recogido en la tabla 4.

TABLA 4
Estadística descriptiva por muestra de las determinaciones de SiO₂

MUESTRA	Nº DE VALORES	VALOR DE REFERENCIA [MEDIA (µg)]	DESVIACIÓN TÍPICA	CV (%)
1	4	57	10	17

2	5	108	34	31
3	5	4	4	-
4	5	133	51	38
5	5	69	33	48

Los valores medios de todos los resultados (excluido el laboratorio anómalo) se utilizan como valores de referencia y se calculan los respectivos valores normalizados para aplicar un análisis de varianza ANOVA, que nos lleva, al igual que con los resultados de las gravimetrías, a aceptar la no existencia de diferencias significativas entre muestras ($F < 0,01$: Sig= 1,00). El coeficiente de variación global de las determinaciones de sílice cristalina resultante es del 33%.

Para analizar la causa de la gran variación obtenida ($CV = 33\%$), se hizo una nueva estadística, separando los datos en función de la técnica analítica empleada (ver tabla 5). Se debe destacar que los datos de DRX corresponden únicamente a dos laboratorios, uno de los cuales reconoce que no tiene experiencia en la determinación de sílice libre cristalina en muestras ambientales, aunque participa asiduamente en un programa de control de calidad externo. El grupo de laboratorios que realizan las determinaciones por IR ($n=4$) llevan muchos años emitiendo resultados de muestreos de sílice libre en ambientes industriales.

TABLA 5

MUESTRA	TÉCNICA ANALÍTICA	VALOR DE REFERENCIA [MEDIA (μg)]	DESVIACIÓN TÍPICA
1	IR	71	55
	DRX	58	15
2	IR	174	118
	DRX	97	60
3	IR	4	5
	DRX	8	2
4	IR	204	151
	DRX	134	67
5	IR	112	104
	DRX	76	25

Se observa que las determinaciones por IR dan mayor dispersión de resultados que las realizadas por DRX, aunque esta diferencia no es suficiente para detectar diferencias significativas mediante el análisis de varianza ($F < 0,01$: Sig=0,998). Sin embargo, estas observaciones deben considerarse limitadas a los laboratorios que han participado en este estudio y no pueden generalizarse solamente con los datos de este trabajo.

5. Evaluación de resultados por laboratorio

Las figuras 2 y 3 corresponden a la representación gráfica de los valores obtenidos en las determinaciones gravimétricas y de SiO₂ respectivamente, agrupados por laboratorios (no se incluyen los filtros blancos). Los puntos representan valores normalizados (cociente entre un resultado y su valor de referencia), es decir, son una proporción en tanto por uno respecto de los valores de referencia. Las líneas discontinuas representan 2 veces el CV_T obtenido en cada una de las determinaciones y representan los límites fuera de los cuales los resultados no serían aceptables. En esta representación queda claramente reflejada la anomalía del laboratorio n° 1 en las determinaciones gravimétricas y del laboratorio n° 2 en las determinaciones de SiO₂.

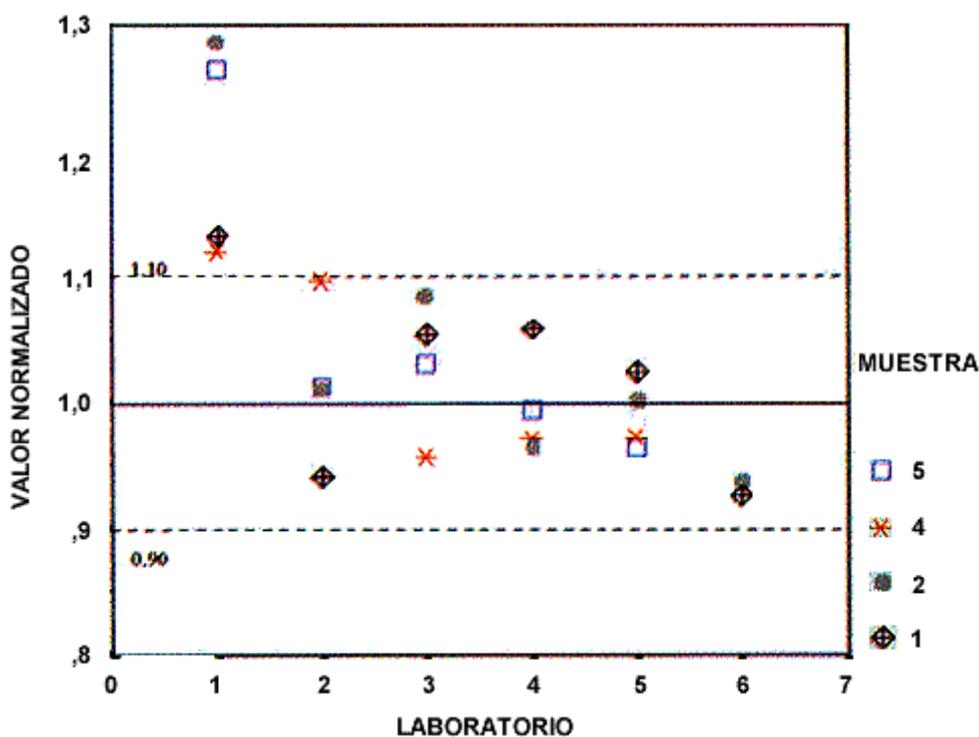


Figura 2.
Representación de los valores normalizados por laboratorio para el análisis de sílice.
No se encuentran representados los blancos.

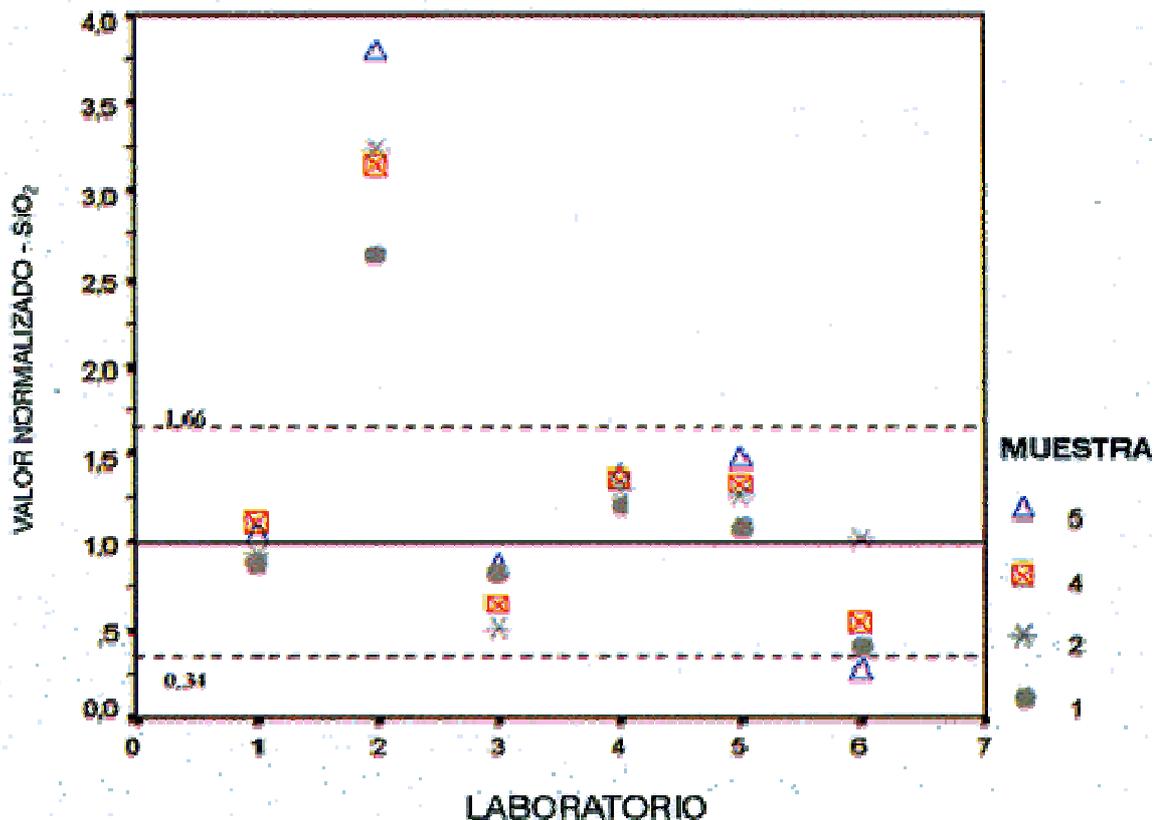


Figura 3.
Representación de los resultados de SiO₂ normalizados por laboratorio
(No se han representado los filtros blancos).
Límites según ± 2 veces el CV_T,

Para presentar y discutir los resultados obtenidos en esta primera prueba de intercomparación se invitó, previo consenso, a los participantes a una reunión de trabajo. Fue necesario este consenso ya que la celebración de la misma implicaba desvelar el anonimato de los participantes, compromiso que el INSHT tiene adquirido en la organización del PICC y en todas las pruebas interlaboratorios. En cualquier caso, los resultados se mantuvieron anónimos, ya que cada participante era únicamente conocedor del código asignado a los resultados de su laboratorio. La reunión resultó de gran interés, y gracias a la colaboración de los participantes, se evidenciaron las diferencias en la metodología de trabajo que podían justificar las divergencias encontradas. Así, los aspectos más importantes discutidos fueron los materiales de referencia utilizados, métodos de análisis, criterios para la cuantificación de la sílice, etc. De esta reunión salió el acuerdo de unificar y homogeneizar estos criterios, posibilitando asimismo, dar un impulso definitivo al proyecto de norma UNE sobre determinación de sílice libre cristalina mediante espectrofotometría infrarroja que se espera vea la luz próximamente.

6. Conclusiones

Esta primera prueba interlaboratorios para las determinaciones de polvo y sílice cristalina ha permitido obtener una valoración aproximada de la fiabilidad de los

resultados de las determinaciones gravimétricas y de sílice en España. De la misma se extraen las conclusiones siguientes:

- El sistema de preparación de muestras desarrollado en el laboratorio de materia particulada del CNVM de Vizcaya, permite obtener muestras repetibles y homogéneas adecuadas para ser utilizadas con fines de control de calidad.
- Se considera que este trabajo es una buena base experimental para la puesta en marcha de un PICC para determinaciones gravimétricas (PICC-Gr). El coeficiente de variación del 5% que sería aplicable, de acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio para fijar los límites de control de variación aleatoria para estas determinaciones, resulta un valor aceptable para comenzar, aunque es esperable que pueda mejorar con la ejecución del programa.
- Las determinaciones de sílice libre cristalina presentan un coeficiente de variación interlaboratorios ($CV_T^{a33\%}$) excesivamente alto. Puesto que se han demostrado diferencias metodológicas entre laboratorios, es necesario que estas se eliminen o reduzcan al máximo con la normalización del procedimiento de análisis antes de proceder a fijar los límites de control que requiere el establecimiento de un PICC. La experiencia y la práctica de controles de calidad interno y externo deben contribuir también a reducir esta variabilidad, hasta que se alcancen límites aceptables.

Se demuestra la eficacia de la participación de los laboratorios en este tipo de pruebas. El CNVM de Vizcaya del INSHT seguirá investigando en esta línea de su especialización para lograr el establecimiento de un PICC para gravimetrías y sílice cristalina que proporcione a los laboratorios esta herramienta imprescindible para conocer y contrastar su calidad analítica.

7. Bibliografía

- UNE EN 481. Atmósferas en los puestos de trabajo. Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles, 1995.
- ISO 7708. Air quality. Particle size fraction definitions for health-related sampling, 1995.
- UNE 81599. Calidad del aire. Atmósferas en el lugar de trabajo. Determinación de materia particulada (fracciones inhalable y respirable) en aire. Método Gravimétrico, 1996.
- INSHT. Determinación de materia particulada (total y fracción respirable) en aire. Método Gravimétrico, MTA/MA 014/A88, 1988.
- Certified Reference Material BCR No 66 Quartz. Community Bureau of Reference, Bruselas, Noviembre, 1979.
- WILLEKE K. and BARON E A. Aerosol Measurement: Principles Techniques and Applications. 1st ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1993. 875 p. ISBN 0-442-00486-9.
- ALLEN T. Particle Size Measurement. 4th ed., Chapman and Hall Ltd, 1992. ISBN 0-412-15410-2.
- SPSS Software 10.0. Análisis estadístico de datos. SPSS Inc., Chicago, 1999. ISBN 1-56827-854-3.
- INSHT CNVM. Informe de la 1ª prueba de intercomparación para determinaciones gravimétricas. Ref: ACT/547/31/97, 1997. 14 p.

- Proyecto de norma UNE: Atmosferas en el lugar de trabajo. Determinación de materia particulada (fracción respirable) con contenido en sílice libre cristalina, en aire. Método Gravimétrico/Espectrofotometría de Infrarrojo.
- INSHT. Determinación de cuarzo en aire. Método del filtro de membrana/Difracción de rayos X. MTA/MA-036/A00 (en imprenta).

NOTA DE ACTUALIZACIÓN

En el período transcurrido desde la elaboración de este artículo hasta el momento de su publicación se han realizado otras dos pruebas interlaboratorios complementarias. Con estas pruebas se ha demostrado la eficacia de las intercomparaciones para mejorar la calidad de los laboratorios. Los datos experimentales obtenidos han sido fundamentales para la elaboración de la norma UNE 81550 "Determinación de materia particulada (fracción respirable) con contenido en sílice cristalina en aire. Método gravimétrico/espectrofotometría de IR". Esta norma está actualmente aprobada como propuesta de norma UNE por el Subcomité AEN/CTN81 SC4: Evaluación de riesgos por agentes químicos, de AENOR. Además, estos estudios han supuesto un avance importante para añadir a la oferta actual de Programas Interlaboratorios de Control de Calidad del INSHT, un nuevo PICC específico para los análisis de polvo y sílice.