



Programa Nacional de Normalización de Métodos de Toma de Muestras y Análisis del INSHT

Póster. XII Congreso Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo. Valencia 20-23 de noviembre de 2001.

Juan Porcel Muñoz
Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - INSHT
jporcel@mtas.es

Introducción

La evaluación de riesgos derivados de la exposición laboral a agentes químicos requiere la determinación de la concentración de los contaminantes para su posterior comparación con los Valores Límite ambientales que corresponda (Artículo 3.5, R.D. 374/2001 "Agentes Químicos").

Para la determinación de la concentración de los contaminantes en el aire de trabajo, así como de la concentración de los propios contaminantes o de sus metabolitos en los fluidos biológicos de los trabajadores se requiere de métodos de toma de muestra y análisis que proporcionen resultados con el grado de fiabilidad adecuado.

El Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, dispone de un Programa para el desarrollo y validación de métodos normalizados de toma de muestra y análisis, que desarrolla conjuntamente con otras Instituciones competentes en el campo de la seguridad y la salud laboral.

Este Programa toma más importancia hoy si cabe, dada la necesidad de disponer de métodos de análisis para aquellas sustancias cuyos valores límite se encuentren recogidos en el documento: "Límites de Exposición Profesional a Agentes Químicos en España" Las Instituciones participantes en el Programa Nacional de Normalización de Métodos de Toma de Muestra y Análisis son las siguientes:

- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
 - Centro Nacional de Condiciones de Trabajo de Barcelona
 - Centro Nacional de Medios de Protección de Sevilla
 - Centro Nacional de Nuevas Tecnologías de Madrid
 - Centro Nacional de Verificación de Maquinaria de Vizcaya
- Gabinete de Seguridad e Higiene de Zaragoza. C.A. Aragón
- Instituto de Seguridad y Salud Laboral de la Región de Murcia. C.A. Murcia
- Centro de Seguridad y Salud en el Trabajo . C.A. Cantabria
- Instituto Asturiano de Prevención de Riesgos Laborales. C.A. Asturias
- Coordinación:
 - Centro Nacional de Verificación de Maquinaria de Vizcaya

Métodos de toma de muestra y análisis del INSHT

Un método analítico es un conjunto ordenado de operaciones y procedimientos que permiten dar respuesta a unas necesidades concretas de análisis, como la determinación de la cantidad de un compuesto químico en aire u otra matriz cualquiera.

Los métodos deben estar descritos de forma que no ofrezcan duda en su interpretación sobre los pasos concretos que deben seguirse, y deben ser lo suficientemente exactos y precisos como para satisfacer el propósito para el cual son empleados. Es decir deben ser métodos contrastados y validados.

Los requisitos exigidos a los métodos y los ensayos a seguir para verificar que se cumplen dichos requisitos están recogidos en los documentos denominados Protocolos de Validación Los Métodos de Toma de Muestra y Análisis (MTA) que publica el INSHT, y que se encuentran en el listado actualizado a



enero de 2001 recogido en el anexo I, entran en alguna de las siguientes categorías de acuerdo con el grado de comprobación y validación a que hayan sido sometidos.

Método Aceptado

Es un método utilizado en el INSHT y que ha sido sometido a un protocolo de validación por organizaciones oficiales competentes en el área de la normalización de métodos analíticos, o bien ha sido adoptado como método recomendado por asociaciones profesionales dedicadas al estudio y evaluación de riesgos por agentes químicos, así como, aquellos métodos recomendados por la U.E. o basados en métodos ampliamente conocidos y utilizados por especialistas en este tipo de análisis.

También se encuentran dentro de este grupo aquellos métodos evaluados por el INSHT pero sobre los cuales no se han efectuado las pruebas interlaboratorios descritas en los protocolos de validación.

Método Recomendado

Es un método evaluado por el INSHT de acuerdo con el protocolo de validación correspondiente que incluye la realización de pruebas interlaboratorios entre los distintos laboratorios que colaboran en la validación del método.

Formato de los métodos

Título

El título contiene el nombre del compuesto o compuestos a analizar, el tipo genérico de método de que se trata y la técnica analítica empleada para el ensayo.

Referencia

La referencia contiene la información necesaria para identificar el método y la fecha de edición o de su última revisión. El significado de las siglas utilizadas es el siguiente:

MTA Método de toma de muestra y análisis.

MA Método ambiental, para determinaciones en aire

MB Método biológico, para determinaciones en medios biológicos

MP Materia prima, para determinaciones en materias primas

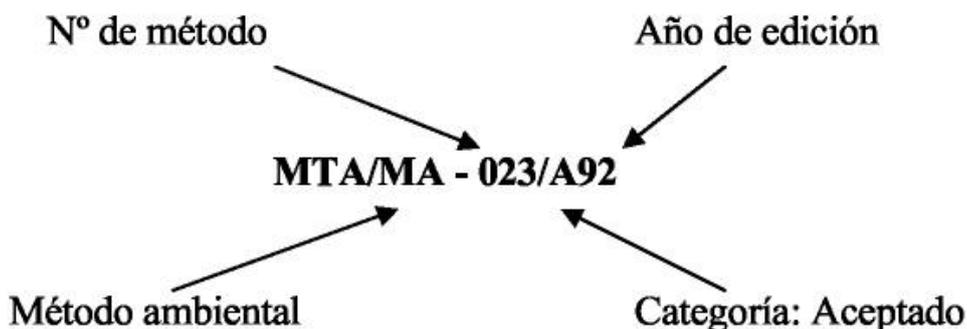
A Aceptado

R Recomendado

La numeración de los métodos es correlativa e independiente dentro de cada tipo de método: ambiental, biológico y materia prima.



Ejemplo:



Capítulos del método

Para la redacción formal del método se siguen las indicaciones de la NORMA ISO 78/2 "Normas de análisis químico" que aconseja la disposición de la información en los siguientes apartados:

1. Objeto y campo de aplicación
2. Definiciones
3. Fundamento del método
4. Reactivos y productos
5. Aparatos y material
6. Toma de muestra
7. Procedimiento de análisis
8. Cálculos
9. Precisión
10. Bibliografía

(c) INSHT

Protocolos de validación

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 los contaminantes químicos es necesario prefiar unos criterios de comportamiento que incluyan entre otros valores, los valores máximos del sesgo y de la precisión que se deben conseguir bajo condiciones de laboratorio similares a las reales.

Estos criterios también deberán incluir las posibles influencias ambientales.

Los Protocolos de Validación del INSHT especifican los requisitos generales de comportamiento que deben cumplir los Métodos de Toma de Muestra y Análisis 5 incluidos en la colección MTA. Estos Protocolos, que se encuentran listados en el anexo I, están de acuerdo con la normativa española y europea especializada y que se halla referenciada al final de la comunicación



Pruebas intralaboratorio

Selección del método de acuerdo a los requerimientos analíticos y teniendo en cuenta sus propiedades / características:

- Selectividad / Especificidad
- Sensibilidad (Límites de Detección y Cuantificación)
- Linearidad (Intervalo de aplicación)
- Exactitud / Precisión (Incertidumbre Global)
- Robustez

Establecimiento de las condiciones de muestreo y análisis.

Influencia de la concentración y de las condiciones ambientales en los resultados.

Estudio comparativo con una atmósfera de concentración conocida o con Materiales de Referencia
Estudio de la conservación de las muestras.

Requisitos intralaboratorio

- El intervalo de trabajo del procedimiento de medida debe cubrir un intervalo de concentración que vaya desde 0,1 a 2 veces el valor límite establecido para el compuesto objeto del análisis.
- La eficacia de desorción (solo para métodos cuyo elemento de captación es un adsorbente sólido) 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 que la diferencia con los resultados de las muestras analizadas inmediatamente sea inferior al 10%.
- La desviación típica relativa o coeficiente de variación (CV) para cada nivel de concentración ensayado será menor del 7% (10% para métodos en los medios biológicos sangre y orina).
- El sesgo relativo expresado como $100 \cdot \frac{X - X_{ref}}{X_{ref}}$ para cada concentración y condición ensayada será inferior al 10%, siendo X_{ref} el valor verdadero o aceptado y X el valor medio de los resultados obtenidos para cada concentración ensayada.

Pruebas interlaboratorios

Los métodos son sometidos a una prueba interlaboratorios con el fin de determinar su repetibilidad y reproducibilidad. Antes del desarrollo de la prueba, los laboratorios participantes 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 realiza de acuerdo con la norma ISO 5725.



Referencias normativas

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.

UNE EN 1076. Atmósferas en el lugar de trabajo. Tubos adsorbentes para la determinación de gases y vapores. Requisitos y métodos de ensayo.

UNE EN 1232. Atmósferas en el lugar de trabajo. Bombas para muestreos personales de agentes químicos. Requisitos y métodos de ensayo.

ISO 5725 : 1994 (E). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.

ANEXO I. RELACIÓN DE TÍTULOS PUBLICADOS

PROTOCOLOS DE VALIDACIÓN

- MTA/PV-I(2)/98 Protocolo de validación para la determinación de gases y vapores orgánicos en aire mediante su captación en un adsorbente sólido utilizando un sistema activo.
- MTA/PV-II(2)/98 Protocolo de validación para la determinación de gases y vapores orgánicos en aire mediante su captación en muestreadores pasivos.
- MTA/PV-III(2)/98 Protocolo de validación para determinaciones en muestras biológicas de interés en Higiene Industrial.
- MTA/PV-IV(2)/98 Protocolo de validación para la determinación de vapores orgánicos en aire exhalado mediante su concentración en un adsorbente sólido.

METODOS AMBIENTALES

- MTA/MA-010/A87 Determinación de fibras de amianto en aire - Método del filtro de membrana / Microscopía óptica.
- MTA/MA-011/A87 Determinación de plomo en aire - Método del filtro de membrana / Espectrofotometría de absorción atómica.
- MTA/MA-012/A87 Determinación de cloruro de vinilo en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-013/R87 Determinación de hidrocarburos clorados I (tricloroetileno, tetracloroetileno, 1,1,1-tricloroetano) en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-014/A88 Determinación de materia particulada (total y fracción respirable) en aire - Método gravimétrico.
- MTA/MA-015/R88 Determinación de disolventes de adhesivos de calzado (n-hexano y tolueno) en aire - Método de muestreadores pasivos por difusión / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-016/A89 Determinación de alcoholes (isopropanol, isobutanol, n-butanol) en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.



- MTA/MA-017/A89 Determinación de glicol éteres (1-metoxi 2-propanol, 2-etoxietanol) en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-018/A89 Determinación de formaldehído en aire - Método espectrofotométrico mediante la sal disódica del ácido 4-5 dihidroxinftaleno 2-7 disulfónico (ácido cromotrópico).
- MTA/MA-019/A90 Determinación simultánea de aniones de ácidos inorgánicos en aire - Método de adsorción en gel de sílice / Cromatografía iónica.
- MTA/MA-020/A91 Determinación de óxido de dinitrógeno en aire - Método de captación en bolsas inertes / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-021/A90 Determinación de aminas alifáticas terciarias (etildimetilamina) en aire - Método de adsorción en gel de sílice / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-022/A91 Determinación de óxido de etileno en aire - Método de muestreadores pasivos por difusión / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-023/A92 Determinación de ésteres I (acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isobutilo, acetato de n-butilo) en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-024/A92 Determinación de ésteres II (acetato de 1-metoxi 2-propilo, acetato de 2-etoxietilo) en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-025/A92 Determinación de metales y sus compuestos iónicos en aire - Método de filtro de membrana / Espectrofotometría de absorción atómica.
- MTA/MA-026/A92 Determinación de estireno en aire - Método de captación con muestreadores pasivos por difusión-desorción con sulfuro de carbono / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-027/A95 Determinación de isoflurano en aire - Método de captación con muestreadores pasivos por difusión, desorción térmica / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-028/A96 Determinación de estireno en aire - Método de captación con muestreadores pasivos por difusión-desorción térmica / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-029/A92 Determinación de hidrocarburos alifáticos (n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano) en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-030/A92 Determinación de hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno, p-xileno, 1,2,4-trimetilbenceno) en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-031/A96 Determinación de cetonas (acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona) en aire - Método de adsorción en gel de sílice / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-032/A98 Determinación de vapores orgánicos (método general) en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-033/A94 Determinación de fibras minerales artificiales en aire - Método del filtro de membrana / Microscopía óptica
- MTA/MA-034/A95 Determinación de isocianatos orgánicos (2,6 y 2,4-toluen diisocianato, hexametileno diisocianato, 4,4'-difenilmetano diisocianato) en aire - Método de derivatización y doble detección ultravioleta y electroquímica / Cromatografía líquida de alta resolución.
- MTA/MA-035/A96 Determinación de arsénico, de sus compuestos en forma particulada, y de vapores de trióxido de arsénico en aire - Método de generación de hidruros / Espectrofotometría de absorción atómica.
- MTA/MA-036/A99 Determinación de cuarzo en aire - Método del filtro de membrana / Difracción de rayos X.



- MTA/MA-037/A96 Determinación de nitrobenzeno en aire - Método de adsorción en gel de sílice / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-040/A98 Determinación de fenol en aire - Método de adsorción en gel de sílice / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-041/A99 Determinación de ésteres III (acetato de n-propilo, acetato de iso-amilo, actato de n-amilo) en aire – Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-042/A99 Determinación de hidrocarburos clorados II (tetracloruro de carbono, cloroformo, clorobenceno) en aire – Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-043/A99 Determinación de hidrocarburos clorados III (1,1 dicloroetano, 1,2 dicloroetano, 1,2 dicloropropano) en aire – Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-044/A99 Determinación de cloruro de metileno en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
- MTA/MA-045/A99 Determinación de hidrocarburos clorados (Método general) en aire - Método de adsorción en carbón activo Cromatografía de gases.

MÉTODOS BIOLÓGICOS

- MTA/MB-010/A87 Determinación de plomo en sangre - Método Delves / Espectrofotometría de absorción atómica.
- MTA/MB-011/R92 Determinación de plomo en sangre - Método de cámara de grafito / Espectrofotometría de absorción atómica.
- MTA/MB-012/A87 Determinación de plomo en sangre - Método de quelación-extracción / Espectrofotometría de absorción atómica.
- MTA/MB-013/A87 Determinación de plomo en orina - Método de quelación-extracción / Espectrofotometría de absorción atómica.
- MTA/MB-015/A87 Determinación de la actividad de la dehidrasa del ácido delta-aminolevulínico (ALA-D) en sangre - Método espectrofotométrico.
- MTA/MB-016/A87 Determinación del ácido delta-aminolevulínico (ALA) en orina - Método de intercambio iónico / Espectrofotometría.
- MTA/MB-017/A94 Determinación de disolventes de adhesivos de calzado (n-hexano y tolueno) en aire exhalado - Método de captación con tubo abasorbente-desorción con disolvente / Cromatografía de gases.
- MTA/MB-018/A94 Determinación de cromo en orina - Método de cámara de grafito / Espectrofotometría de absorción atómica.
- MTA/MB-019/A94 Determinación de mercurio en orina - Método del vapor frío con cloruro de estaño / Espectrofotometría de absorción atómica.
- MTA/MB-020/A92 Determinación de estireno en aire exhalado - Método de captación en tubo adsorbente- desorción térmica / Cromatografía de gases.
- MTA/MB-021/A92 Determinación de isoflurano en aire exhalado - Método de captación en tubo adsorbente-desorción térmica / Cromatografía de gases.
- MTA/MB-022/A95 Determinación de los ácidos fenilgioxílico, mandélico, hipúrico, y orto y para-metilhipúrico - Método de fase reversa con detección de ultravioleta / Cromatografía líquida de alta resolución.



- MTA/MB-024/A96 Determinación de mercurio en orina - Método del vapor frío con borohidruro de sodio / Espectrofotometría de absorción atómica.
- MTA/MB-025/A96 Determinación de fluoruros en orina - Método del electrodo de ión específico / Potenciometría

LISTADO DE AGENTES QUÍMICOS CON MTA

A

ACETATO DE n-BUTILO en aire MA-023

ACETATO DE ETILO en aire MA-023

ACETATO DE 2-ETOXIETILO en aire MA-024

ACETATO DE ISO AMILO en aire MA-041

ACETATO DE ISO BUTILO en aire MA-023

ACETATO DE METILO en aire MA-023

ACETATO DE 1-METOXI-2-PROPILO en aire MA-024

ACETATO DE n-AMILO en aire MA-041

ACETATO DE n-PROPILO en aire MA-041

ACETONA en aire MA-031

ACIDO delta-AMINOLEVULINICO en orina, véase ALA en orina

ACIDO delta-AMINOLEVULINICO, DEHIDRASA en sangre, véase ALA-D en sangre

ACIDO FENILGLIOXILICO en orina MB-022

ACIDO HIPURICO en orina MB-022

ACIDO MANDELICO en orina MB-022

ACIDO ORTO-METILHIPURICO en orina MB-022

ACIDO PARA- METILHIPURICO en orina MB-022

ACIDOS INORGANICOS en aire, véase ANIONES DE ACIDOS INORGANICOS en aire

ALA en orina MB-016

ALA-D en sangre MB-015

ALCOHOLES en aire MA-016

ALUMINIO en aire MA-025



AMIANTO en aire MA-010

AMINAS ALIFATICAS TERCIARIAS en aire MA-021

ANIONES DE ACIDOS INORGANICOS en aire MA-019

ANESTESICOS en aire MA-022

ARSENICO Y SUS COMPUESTOS PARTICULADOS en aire MA-035

B

BENCENO en aire MA-030

BROMURO, ION en aire MA-019

1-BUTANOL en aire MA-016

C

CADMIO en aire MA-025

CETONAS en aire MA-031

CINC en aire MA-025

CLOROBENCENO en aire MA-042

CLOROFORMO MA-042

CLORURO, ION en aire MA-019

CLORURO DE METILENO MA-044

CLORURO DE VINILO en aire MA-012

COBALTO en aire MA-025

COBRE en aire MA-025

CROMO en aire MA-025

CROMO en orina MB-018

CUARZO en aire MA-036

D

1,1 DICLOROETANO en aire MA-043

1,2 DICLOROETANO en aire MA-043

1,1 DICLOROPROPANO en aire MA-043



4,4' DIFENILMETANO DIISOCIANATO en aire MA-034

DISOLVENTES DE ADHESIVOS DE CALZADO en aire MA-015

DISOLVENTES DE ADHESIVOS DE CALZADO en aire exhalado MB-017

E

ESTERES en aire MA-023, MA-24, MA-041

ESTIRENO en aire MA-026, MA-028

ESTIRENO en aire exhalado MB-020

ETILBENCENO en aire MA-030

ETILDIMETILAMINA en aire MA-021

2-ETOXIETANOL en aire MA-017

F

FENOL en aire MA-040

FIBRAS DE AMIANTO en aire, véase AMIANTO en aire

FIBRAS MINERALES ARTIFICIALES en aire MA-033

FLUORURO ION en aire MA-019

FLUORUROS en orina MB-025

FORMALDEHIDO en aire MA-018

FOSFATO ION en aire MA-019

FRACCION RESPIRABLE (de materia particulada), véase MATERIA PARTICULADA en aire

G

GLICOL ETERES en aire MA-017

H

HEXAMETILEN DIISOCIANATO en aire MA-034

n-HEXANO en aire MA-015, MA-029

n-HEXANO en aire exhalado MA-017

n-HEPTANO en aire MA-029

HIDROCARBUROS ALIFATICOS en aire MA-029



HIDROCARBUROS AROMATICOS en aire MA-030

HIDROCARBUROS CLORADOS (método general) en aire MA-045

HIERRO en aire MA-025

I

ISOFLURANO en aire MA-027

ISOFLURANO en aire exhalado MB-021

M

MANGANESO en aire MA-025

MATERIA PARTICULADA en aire MA-014

MERCURIO en orina MB-019, MB-024

METALES Y SUS COMPUESTOS IONICOS en aire MA-025

METIL ETIL CETONA en aire MA-031

METIL ISOBUTIL CETONA en aire MA-031

2-METIL-1-PROPANOL en aire MA-016

1-METOXI-2-PROPANOL en aire MA-017

MOLIBDENO en aire MA-025

N

NIQUEL en aire MA-025

NITRATO ION en aire MA-019

NITOBENCENO en aire MA-037

n-NONANO en aire MA-029

O

n-OCTANO en aire MA-029

OXIDO DE ETILENO en aire MA-022

OXIDO DE DINITROGENO en aire MA-020

P

PLATA en aire MA-025



PLOMO en aire MA-011, MA-025

PLOMO en orina MB-013

PLOMO en sangre MB-010, MB-012, MB-011

POLVO TOTAL en aire, véase MATERIA PARTICULADA en aire

2-PROPANOL en aire MA-016

PROTOCOLOS DE VALIDACION, véase VALIDACION

PROTOXIDO DE NITROGENO en aire,

véase OXIDO DE DINITROGENO en aire

S

SÍLICE , véase cuarzo en aire

SULFATO ION en aire MA-019

T

TETRACLOROETILENO en aire MA-013

TETRACLORURO DE CARBONO en aire MA-042

2,4 TOLUEN DIISOCIANATO en aire MA-034

2,6 TOLUEN DIISOCIANATO en aire MA-034

TOLUENO en aire MA-015, MA-030

TOLUENO en aire exhalado MB-017

1,1,1 TRICLOROETANO en aire MA-013

1,1,2 TRICLOROETILENO en aire MA-013

1,2,4 TRIMETILBENCENO en aire MA-030

TRIOXIDO DE ARSENICO, vapor en aire MA-035

V

VALIDACION, PROTOCOLOS DE determinaciones de gases y vapores orgánicos en aire Sistema activo PV- I

determinaciones de gases y vapores orgánicos en aire Muestreadores pasivos PV- II

determinaciones de vapores orgánicos en aire exhalado PV-IV

determinaciones en muestras biológicas (sangre y orina) PV- III



VAPORES ORGÁNICOS (método general) en aire MA-032

X

p-XILENO en aire MA-030

(c) INSHT