

Programa Interlaboratorios de Control de Calidad: 35 años asegurando la calidad de los análisis de agentes químicos

Beatriz Martín Pérez, Diana Torremocha García y Jaione Montes Benítez

Centro Nacional de Verificación de Maquinaria. INSST

Susana Torrado del Rey

Centro Nacional de Nuevas Tecnologías. INSST

En el año 2020 el Programa Interlaboratorios de Control de Calidad (PICC), desarrollado por el Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST) celebró su 35º aniversario, lo que pone de manifiesto la importancia y relevancia del mismo tanto a nivel nacional como internacional, ya que son muchos los laboratorios de diferentes países que se apoyan en dicho programa como herramienta de control de su calidad.

Con este artículo se quiere dar visibilidad a uno de los servicios más importantes que presta el INSST y mostrar el recorrido seguido hasta ahora, dándolo a conocer en todos los ámbitos de la prevención de riesgos laborales.

INTRODUCCIÓN

La mayor parte de las evaluaciones de la exposición a agentes químicos se realiza mediante mediciones, que permiten obtener unos resultados que se puedan comparar con los valores límites de exposición profesional. En base a los resultados de estas evaluaciones, se establecen las medidas preventivas adecuadas a las situaciones de riesgo por exposición a agentes químicos, teniendo en cuenta lo que establece la legislación al respecto.

Una adecuada protección de los trabajadores y las trabajadoras requiere, por tanto, que los resultados de las mediciones de los agentes químicos sean fiables, y esta fiabilidad no puede entenderse sin la participación en programas interlaboratorios o ensayos de aptitud. Prueba de ello es que los países desarrollados han ido estableciendo este tipo de programas, que pueden ser de participación obligatoria o voluntaria dependiendo de las exigencias de las legislaciones correspondientes.

La participación en ensayos de aptitud no solo es esencial para el laboratorio, sino también para sus clientes y para otras partes interesadas, como las autoridades competentes, los organismos de acreditación y las organizaciones que especifican requisitos para los procedimientos de medida, ya que son el medio para demostrar la confianza constante en el desempeño de los laboratorios.

Teniendo esto en cuenta, a raíz de la publicación en 1980 de la Directiva 80/1107/CEE, sobre la protección de los

Tabla 1 Interpretación de la evaluación de los resultados en un ensayo de aptitud

INTERPRETACIÓN DE LOS VALORES Z		$Z = \frac{(x - X)}{\sigma_p}$
$ Z \leq 2$	ACEPTABLE	NO ACCIÓN
$2 < Z < 3$	CUESTIONABLE	SEÑAL DE AVISO
$ Z \geq 3$	INSATISFACTORIO	SEÑAL DE ACCIÓN

trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes químicos, físicos y biológicos, en el INSST se planteó la necesidad de disponer de una herramienta específica para garantizar la calidad de las mediciones y los análisis que realizaban los laboratorios de higiene industrial. Esta herramienta se bautizó como **Programa Interlaboratorios de Control de Calidad (PICC)** y engloba diferentes ensayos de aptitud diseñados específicamente para las mediciones de agentes químicos en el campo de la prevención de riesgos laborales.

El primero que se puso en marcha fue el programa de plomo en sangre, ampliándose progresivamente la oferta a lo largo de los años con otros programas que cubren las principales determinaciones utilizadas en la evaluación de la exposición a agentes químicos, como son metales en orina y en filtro, fibras de amianto, vapores orgánicos, sílice y gravimetría. Todos ellos han evolucionado con el paso del tiempo, ampliando o modificando los rangos de análisis o los analitos a determinar en función de las necesidades detectadas en el ámbito laboral.

Pero ¿qué es exactamente el Programa Interlaboratorios de Control de Calidad? Con este artículo se pretende divulgar cuáles son las características principales de cada uno de los programas específicos, como ha sido su evolución y qué repercusión tienen tanto a nivel nacional como internacional.

ENSAYOS DE APTITUD: ¿QUÉ SON?

Para poder entender qué es el PICC es necesario conocer previamente qué es una comparación interlaboratorio y, en concreto, un ensayo de aptitud, y cómo se desarrolla.

La norma UNE-EN ISO/IEC 17043 define la comparación interlaboratorios como la organización, realización y evaluación de mediciones o ensayos sobre un mismo ítem o ítems similares por dos o más laboratorios de acuerdo con unas condiciones predeterminadas.

Las comparaciones interlaboratorios pueden tener diferentes objetivos, que determinarán las características y requisitos de estos. Así, se emplean para evaluar las características de funcionamiento de un método, para determinar los valores de los materiales de referencia y su adecuación para ser utilizados en procedimiento de ensayos, o para evaluar el desempeño de un laboratorio. Estas últimas constituyen los denominados "ensayos de aptitud", que proporcionan una valoración independiente de los datos del laboratorio, comparados con valores de referencia o con el desempeño de laboratorios similares. Para ello, es fundamental que el laboratorio no vea la participación en el ensayo de aptitud como un examen que requiera de un análisis más detallado, sino que debe tratar las muestras de control como una muestra más de sus ensayos de rutina, ya que de otra forma se perdería la utilidad de estos. Esta valoración independiente es útil también para el cliente, las autoridades competentes y los organismos de acreditación, ya que demuestran ante terceros la capacidad del laboratorio.

Para evaluar el desempeño de cada laboratorio, a partir del cual el laboratorio tomará las medidas oportunas, es

esencial que el proveedor del ensayo de aptitud establezca dos valores o parámetros de control:

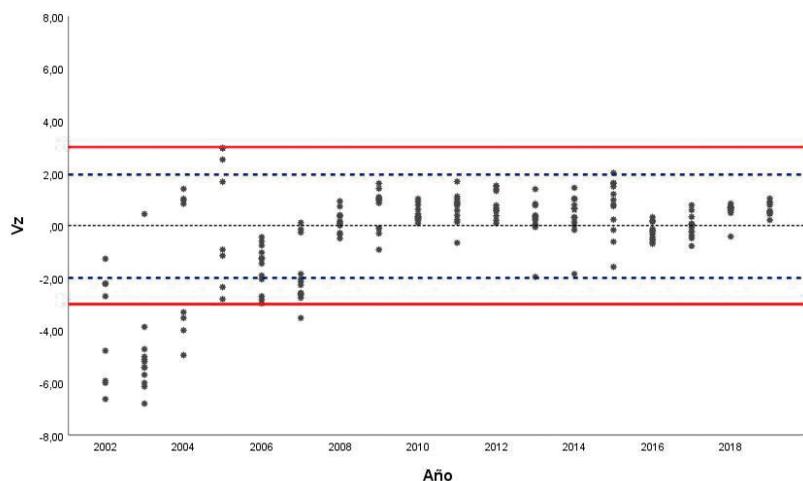
1. *El valor asignado [y su incertidumbre], X* , es decir: el valor atribuido como verdadero a la propiedad que se quiere medir en la muestra del ensayo de aptitud.
2. *La desviación estándar para la evaluación de la aptitud, σ_p* , que representa la dispersión de los resultados que se considera adecuada en el ensayo de aptitud.

Una vez definidos estos parámetros, existen diferentes métodos para evaluar el desempeño del laboratorio, siendo el más habitual la conversión de los resultados brutos a puntuaciones z o valores z , que representan la desviación del resultado del laboratorio (x) respecto al valor asignado (X), en unidades de la desviación estándar aplicable en el programa (σ_p), dado la facilidad de interpretación del mismo, y que se indica en la tabla 1.

Además de establecer los parámetros de control, para que un ensayo de aptitud sea adecuado al fin pretendido, se requiere que cumplan las siguientes condiciones:

- Las muestras de ensayo deben ser lo más aproximadas posible a las muestras reales que se determinan en el laboratorio, tanto en matriz como en el intervalo de trabajo cubierto por el mismo.

Figura 1 ■ Gráfico de resultados de un laboratorio participante en el PICC-VO con respecto a los límites de control del programa



NOTA: Las líneas discontinuas representan el intervalo de valores aceptables ($Vz \pm 2$) y la línea continua roja la señal de acción (valores inaceptables).

- Las muestras utilizadas deben tener la suficiente homogeneidad y estabilidad, con el fin de evitar que contribuyan sustancialmente a la dispersión de resultados o pueda, incluso, hacer ineficaz la evaluación realizada.
- El transporte se debe realizar en las mejores condiciones posibles para evitar la degradación o cambio que puedan afectar a las características de la muestra.
- Los parámetros de control con los que evaluar la participación en el programa y los criterios utilizados para evaluar los resultados, se deben establecer con antelación y ser conocidos por los participantes.
- Debe contar con un número adecuado y suficiente de participantes, dada la influencia que tiene en el cálculo del valor asignado por consenso y su incertidumbre. Un número bajo de participantes (inferior a 20) puede implicar una validez estadística limitada del ensayo de aptitud.

Como resultado de la participación en un ensayo de aptitud, el proveedor del ensayo elaborará un informe donde se recoge la información remitida por los laboratorios: la información relevante sobre los métodos de medida prevalentes; los valores asignados y su incertidumbre; la dispersión de los resultados del conjunto de participantes y la evaluación del rendimiento; así como cualquier incidencia o situación ocurrida durante el desarrollo del ejercicio que deba ser tenida en cuenta a la hora de evaluar los resultados. El informe suele incorporar también la representación gráfica de los datos o parámetros de evaluación del rendimiento, ya que ayuda a visualizar la distribución de los resultados obtenidos.

Con la información contenida en el informe de participación, el laboratorio puede llevar a cabo una adecuada evaluación de su desempeño y activar las acciones de mejora que considere oportunas para asegurar la fiabilidad de sus resultados.

A modo de ejemplo, en la figura 1 se puede analizar la evolución seguida por

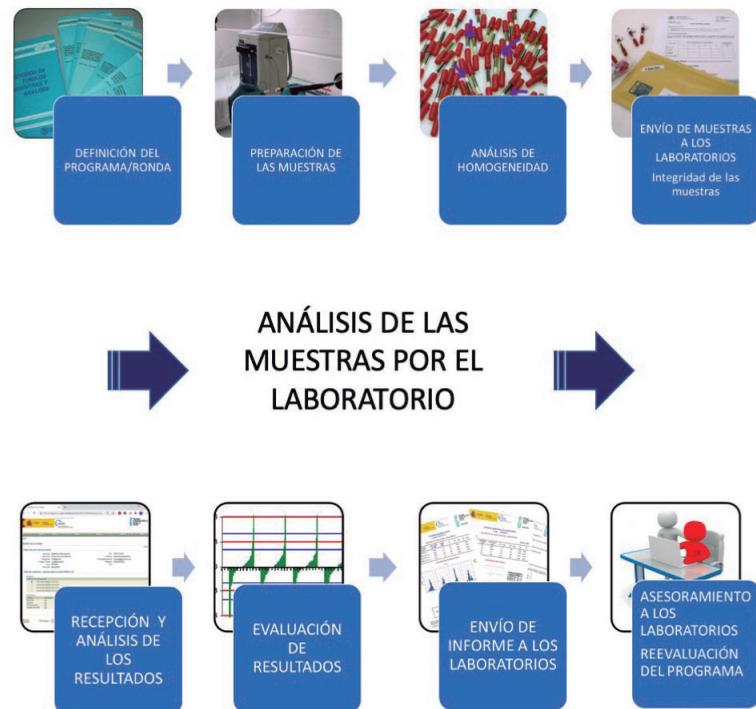
uno de los laboratorios participantes en el PICC de vapores orgánicos (PICC-VO). En los primeros envíos se observa que sus resultados no fueron aceptables (representados por la línea azul discontinua situada en $Vz = \pm 2$). Esto sirvió al laboratorio para detectar el origen de la desviación y, tras investigar las posibles causas y aplicar las medidas correctoras correspondientes, mejorar sus resultados, obteniendo resultados aceptables (dentro de los límites de control) a partir del año 2008.

PROGRAMA INTERLABORATORIOS DE CONTROL DE CALIDAD (PICC)

El Programa Interlaboratorios de Control de Calidad, PICC, es el programa de ensayos de aptitud organizado por el INSST para la evaluación del desempeño de los laboratorios de higiene industrial y se desarrolla de acuerdo con los métodos y recomendaciones establecidas en las normas internacionales para este tipo de ensayos, como son las normas UNE-EN ISO/IEC 17043, ISO 13528 o el protocolo armonizado internacional para los ensayos de aptitud de la IUPAC. En la figura 2 se muestra, de forma esquematizada, las etapas principales que se llevan a cabo en el desarrollo de una ronda del PICC.

Las muestras de control utilizadas en los programas específicos son similares a las obtenidas en campo. Los intervalos de trabajo de cada programa se calculan para cubrir desde la décima parte al doble del valor límite ambiental, considerando los requisitos recogidos por la Norma UNE-EN 482 para los procedimientos de medida de agentes químicos, o en base a los límites biológicos establecidos. La homogeneidad de los lotes se garantiza analizando, al menos, un 10 % de las muestras elegidas al azar entre las

■ **Figura 2** ■ Esquema habitual de funcionamiento del PICC



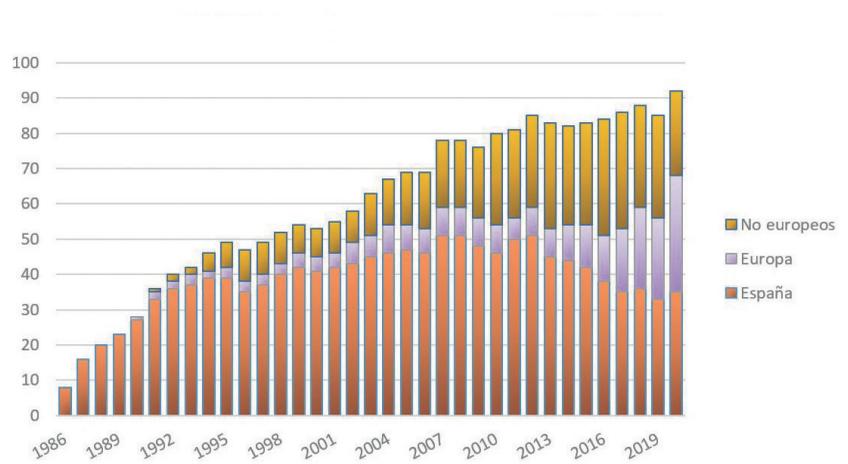
preparadas, y el lote solo se considera válido si la desviación estándar de las muestras analizadas en condiciones de repetibilidad es inferior a $0,3 \sigma_p$.

Como parámetros de control se utilizan, de forma general, para el valor asignado o valor diana el valor de consenso de todos los laboratorios, y para las desviaciones típicas aplicables en los programas los valores de dispersión obtenidos en los estudios previos (pruebas de intercomparación) al lanzamiento del programa específico y revisados, en su caso, por los estudios de evolución de los programas.

La evaluación del desempeño se realiza mediante la conversión del resultado a puntuaciones z , o valores z (Vz), teniendo en consideración la incertidumbre del valor asignado, para que no contribuya en la evaluación de estos en caso de que no sea despreciable. También se calculan los índices de funcionamiento, que permiten tener indicadores de calidad en conjunto de las muestras o de evolución a lo largo de las diferentes rondas.

La participación en el PICC es voluntaria u obligatoria en función de la normativa que le sea de aplicación. Actualmente, únicamente el [Real Decreto 396/2006](#), de 31 de marzo, por el que se establecen las disposiciones mínimas de seguridad y salud aplicables a los trabajos con riesgo de exposición al amianto, establece la participación obligatoria y satisfactoria en el Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Fibras de Amianto (PICC-FA). La participación en el resto de los programas es voluntaria, aunque la [Guía Técnica para la evaluación y prevención de los riesgos relacionados con agentes químicos](#), publicada por el INSST, recomienda a los laboratorios la participación en estos programas como parte de su sistema de control de la calidad. Asimismo, la norma UNE-EN ISO 17025, en el

■ **Figura 3** ■ Evolución del número de participantes en el PICC-Met desde su puesta en funcionamiento



apartado 5.9, recoge que *“El laboratorio debe tener procedimientos de control de la calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y las calibraciones llevados a cabo”* e incluye la participación en programas de intercomparación entre las herramientas básicas de aseguramiento de calidad de los laboratorios.

La evolución histórica del PICC en cuanto al número de participantes muestra la importancia y aceptación del programa tanto en España como en el resto de los países europeos y no europeos. A modo de ejemplo, la figura 3 representa la evolución del número de participantes en el PICC de metales en filtro (PICC-Met) desde su inicio, uno de los programas específicos con mayor número de clientes y en continuo crecimiento.

EVOLUCIÓN HISTÓRICA DEL PICC

Los diferentes programas han ido evolucionando para adaptarse tanto a las necesidades detectadas en cada caso (inclusión de nuevos agentes químicos, revisiones de los valores límite o adecuación de las desviaciones típicas que se aplican para la evaluación de los resultados) como a las modificaciones producidas en la normativa técnica que rige los requisitos de los ensayos de aptitud. En la figura 4 se pueden observar las fechas más representativas de cada uno de ellos.

El programa de plomo en sangre (PICC-PbS), coordinado por el Gabinete Técnico Provincial de Zaragoza, fue el primero en iniciar su andadura. Tras tres años de estudios previos, en 1985 se inició con la participación de 47 laboratorios. Con este programa se daba cumplimiento a la disposición recogida en el artículo 11 del Reglamento para la

prevención de riesgos y protección de la salud de los trabajadores por la presencia de plomo metálico y sus compuestos iónicos en el ambiente de trabajo (Orden de 9 de abril de 1986), de acuerdo con el cual el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo establecería un programa de control de calidad para este tipo de análisis. Las muestras de control consistían en muestras de sangre de donantes sanos, y no expuestos, a las cuales se adicionaban distintas cantidades de una sal inorgánica de plomo. El intervalo de trabajo y los parámetros de control se establecieron de acuerdo con los requisitos indicados en la citada orden ministerial. En sus inicios, el programa cubría el intervalo de trabajo comprendido entre 10 µg/dl y 80 µg/dl de plomo en sangre y la desviación estándar aplicable se definió por prescripción, es decir, teniendo en cuenta la precisión exigida a este tipo de determinaciones en la orden ministerial. En 2005 se rebajó el nivel inferior de concentración, de 0 a 10 µg/dl de sangre, como consecuencia del descenso en los niveles de plomo detectados en la población trabajadora y como herramienta de control del público en general, especialmente la población infantil. En 2019 este programa se suspendió.

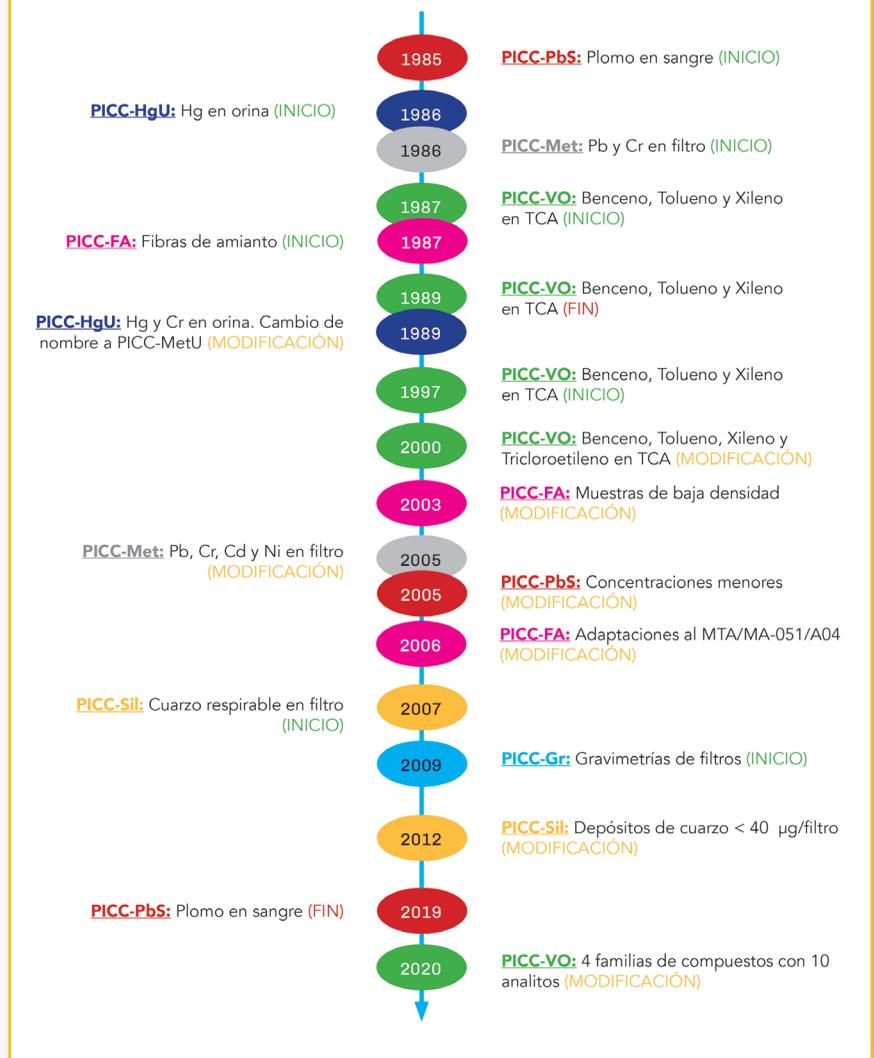
El segundo programa específico que se puso en funcionamiento también estaba enfocado al control biológico. Así, en 1986, tras cuatro años de ensayos previos cuyo objeto fue asegurar la generación de muestras estables y adecuadas, y unos criterios de valoración acordes con las técnicas empleadas, se inicia el PICC de mercurio en orina (PICC-HgU), coordinado por el Gabinete Técnico Provincial de Cantabria. En 1989 se incluyó también el cromo en el ámbito de aplicación de este ensayo de aptitud, que supuso la modificación del nombre del programa a Programa Interlaboratorios de Control de Calidad

de Metales en Orina (PICC-MetU). La coordinación del programa se transfirió al Centro Nacional de Condiciones de Trabajo (CNCT), en Barcelona, en 2010 y, posteriormente, en 2016 al Centro Nacional de Nuevas Tecnologías (CNNT), en Madrid.

Casi de manera simultánea al inicio del PICC-HgU, y coordinado por el CNCT, se incluyó en el PICC el programa específico para la determinación de metales en aire (PICC-Met), como herramienta de control de los errores detectados durante los procesos de digestión química de las muestras y de análisis mediante técnicas espectrofotométricas. Inicialmente, se destinó al control de las determinaciones de plomo inorgánico, objeto de la normativa nacional específica (Orden de 9 de abril de 1986), aunque rápidamente se amplió a las determinaciones de cromo en aire (1987), dada la alta toxicidad de estos compuestos. En 2005 se incluyeron, dentro del mismo, los análisis de cadmio y níquel. La coordinación del programa se transfirió al CNNT en 2016.

Como complemento a las determinaciones en aire, en 1987 se incorporaron dos nuevos programas específicos al PICC: vapores orgánicos (PICC-VO) y recuento de fibras de amianto (PICC-FA). El PICC-VO, coordinado desde el CNNT, incluía, como muestras de control, tubos de carbón activo (TCA) a los que se había adicionado benceno, tolueno y xileno (BTX). En 1989 se suspendió temporalmente el PICC-VO, reiniciándose en 1997 bajo la coordinación del Centro Nacional de Verificación de Maquinaria (CNVM), en Barakaldo. En el año 2000 se incorporó el tricloroetileno, como representante de los compuestos clorados, dada la frecuencia de uso de este compuesto. Además de ir ajustándose a las correspondientes reducciones en los valores límite de los compuestos incluidos en el PICC-VO, en 2020 se amplió hasta alcanzar 10 agentes

Figura 4 Línea cronológica de las actuaciones más importantes de cada uno de los PICC



químicos de las familias de los clorados, hexanos y acetatos, dando así respuesta al elevado número de compuestos orgánicos volátiles que pueden presentarse en el medio ambiente laboral.

Respecto al programa de fibras de amianto (PICC-FA), entre cuyos objetivos está reducir la variabilidad asociada al factor subjetivo de los recuentos, inició su andadura en 1987 después de los estudios previos realizados tanto para determinar los parámetros y límites de control como para establecer posibles criterios de evaluación de los laboratorios. Este programa estaba amparado en el Reglamento sobre Trabajos con Riesgo de Amianto, aprobado por la Orden de 31 de octubre de 1984, que establecía en su artículo 4 que las evaluaciones y control de los ambientes de trabajo debían ser realizadas según un método que permitiera la comparación de resultados y su seguimiento continuado en el tiempo. Este mismo artículo también recogía que las determinaciones de las concentraciones solo podían ser realizadas por laboratorios o servicios especializados cuya idoneidad para tal fin fuera reconocida por la Administración, mediante homologación concedida por la Dirección General de Trabajo previo informe del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Por tanto, de acuerdo con la Resolución de 8 de septiembre de 1987 de la Dirección General de Trabajo, la participación en el PICC-FA y la obtención de resultados satisfactorios se convirtieron en requisitos obligatorios para demostrar la competencia de los laboratorios. Además, el método que los laboratorios debían seguir para el recuento de fibras de amianto era el MTA/MA-010/A87 del INSST o su homólogo recogido en la Norma UNE 81551:1989.

Debido a la mejora en los procedimientos empleados para la realización de los trabajos con amianto, que tuvieron como consecuencia una notable reducción

en las concentraciones ambientales a las que estaban expuestos los trabajadores/as, cada vez era más habitual que los laboratorios se encontraran en su análisis con muestras, en términos de densidad de fibras, por debajo del intervalo considerado óptimo y cubierto por el PICC-FA. En este contexto, en 2003 el programa empezó a incorporar muestras de baja densidad (< 64 fibras/mm²) para verificar que los laboratorios analizaban satisfactoriamente estas muestras más complejas de determinar. En 2006, los límites de control del programa se adaptaron a la

actualización del método de análisis conocido como multifibra, MTA/MA-051/A04, incluido posteriormente en el Real Decreto 396/2006.

Los dos últimos programas específicos que se han sumado al PICC, en consonancia con la importancia del tipo de mediciones que pretenden cubrir, son el de sílice cristalina (PICC-Sil), en 2007, y el de gravimetrías (PICC-Gr), en 2009.

El PICC-Sil se inició con grupos bien diferenciados en cuanto a la técnica de

Tabla 2 Principales características de los PICC gestionados por el INSST

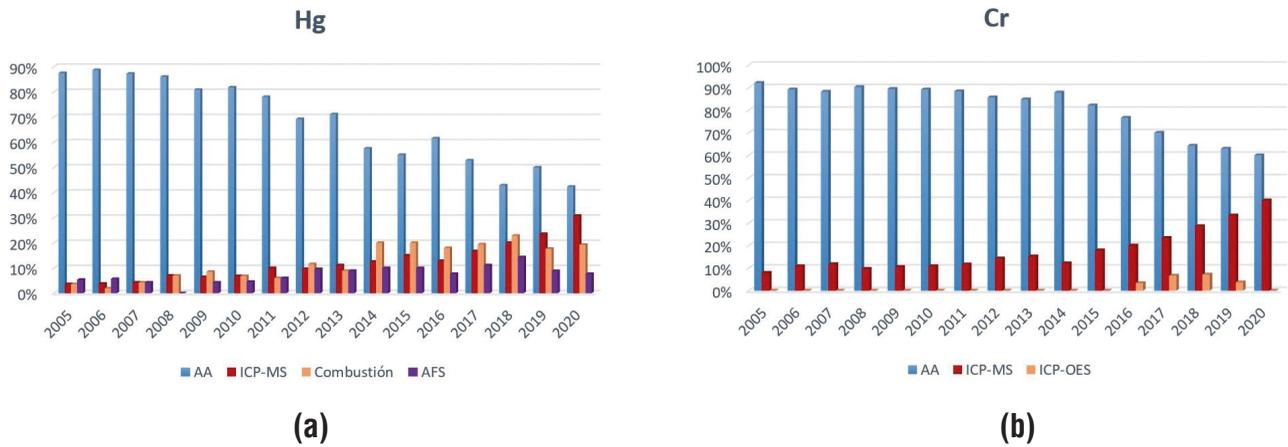
Programa	Coordinador	Muestras	Método de referencia	Número de rondas anuales	Número de muestras por ronda Valor asignado	Parámetros de control		
						Desviación aplicable (CV _p)	Desviación aplicable (CV _p)	
PICC-MetU	Metales en orina	CNNT (Madrid)	Mercurio y cromo en orina, como indicadores biológicos de la exposición	MTA/MB-018 MTA/MB-019 MTA/MB-024 Método de rutina del laboratorio	3	3	Media robusta de todos los resultados	15 %
PICC-Met	Metales en filtro	CNNT (Madrid)	Filtros de ésteres de celulosa con Pb, Cr, Cd y Ni, para su análisis por Absorción Atómica e ICP	MTA/MA-025 MTA/MA-065 Método de rutina del laboratorio	4	4 muestras y un blanco	Media robusta de todos los resultados	6 %
PICC-VO	Vapores orgánicos	CNVM (Barakaldo)	Tubos de carbón activo adicionados con cuatro compuestos orgánicos para su análisis por cromatografía de gases	MTA/MA-032 Método de rutina del laboratorio	3	4 muestras y un blanco	Media robusta de todos los resultados	7 % - 10 % (en función del analito)
PICC-FA	Fibras de amianto	CNVM (Barakaldo)	Preparaciones permanentes de filtros transparentados con distintos tipos de fibras para recuento por Microscopía Óptica	MTA/MA-051 (RD 396/2006)	1 (dos o tres series diferenciadas)	12 muestras por serie, en envío secuencial en estrella	Media robusta (para fibras de baja densidad, previa transformación a raíz cuadrada)	17,5 % (muestras de densidad óptima). Límites asimétricos (muestras de baja densidad)
PICC-Sil	Sílice cristalina	CNVM (Barakaldo)	Cuarzo en filtros de PVC para su análisis por IR o DRX	MTA/MA-056 MTA/MA-057 Método de rutina del laboratorio	2	4 muestras y un blanco	Media robusta de todos los resultados	10 % (cuarzo ≥ 40 µg) 15 % (cuarzo < 40 µg)
PICC-Gr	Gravimetrías	CNVM (Barakaldo)	Filtros de PVC y Fibra de vidrio, para su análisis con balanzas de 10 µg o 1 µg	MTA/MA-014 Método de rutina del laboratorio	3 (1 por grupo de participación)	10 filtros blancos	Por prescripción (Vd = 0 mg, por ser filtros blancos)	Límites diferenciados por grupo para: Filtro Media Dispersión

análisis utilizada para la determinación de la fracción respirable de cuarzo [infrarrojo (IR), difracción de rayos X (DRX) y colorimetría, siendo este último un método residual]. Tras varios años de funcionamiento separados por grupos, se comprobó que los métodos de IR y DRX generaban resultados comparables y, por ello, el tratamiento estadístico de los resultados se modificó en 2010 para, con

los mismos parámetros de control, evaluarlos de forma conjunta. En 2012, vista la reducción en los valores límites, se amplió el intervalo de trabajo incluyendo depósitos de cuarzo inferiores a 40 µg/filtro. Por otra parte, y aunque aún no se ha decidido su incorporación de forma rutinaria al programa, se han realizado diferentes pruebas para la inclusión de cristobalita en las muestras de control.

Finalmente, en cuanto al PICC-Gr, se establecieron tres grupos bien diferenciados en función del tipo de filtro analizado (seleccionando como referencias, FV de 25 mm y PVC de 37 mm, por ser los más habituales en este tipo de determinación) y de la resolución de las balanzas utilizadas para determinar las diferencias de pesada (capacidad de determinar pesos de 10 µg o de 1

Figura 5 Evolución del uso de las técnicas analíticas en las determinaciones de metales en orina en el PICC-MetU: (a) Mercurio y (b) Cromo



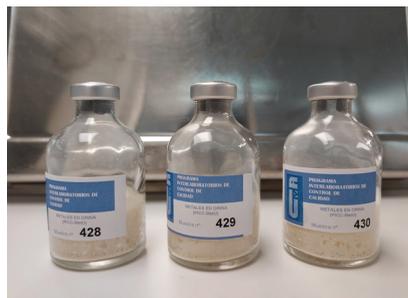
µg de polvo en filtro). El programa utiliza filtros blancos para detectar errores en las gravimetrías, aunque entre 2010 y 2014 se realizaron pruebas con filtros cargados con cantidades conocidas de cloruro sódico. Visto que las variaciones encontradas entre los filtros blancos y los cargados eran similares, ya que los errores están básicamente asociados a la naturaleza del propio filtro y al procedimiento de medida, se decidió continuar con los filtros blancos como muestras de control de calidad. En 2018, al tenerse constancia de que los laboratorios habían mejorado su precisión, se ajustaron los límites de control del PICC-Gr.

EL PROGRAMA PICC EN LA ACTUALIDAD

Después de 35 años de funcionamiento satisfactorio del PICC, en este momento se gestionan seis programas específicos: cuatro coordinados desde el CNVM y dos desde el CNNT.

Aunque las características principales de cada programa se resumen en la tabla 2, a continuación se detalla en qué consiste cada uno y su importancia en el campo de la evaluación de la exposición a agentes químicos.

PICC-MetU: Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Metales en orina



Como ya se ha indicado, este es un programa externo de evaluación de la calidad de las determinaciones de mercurio y cromo en orina que pueden realizarse con diferentes técnicas analíticas, y cuyo objetivo es asegurar que el control biológico de la exposición a metales se realiza de manera fiable.

Las muestras de control son muestras de orina procedentes de personas no expuestas al mercurio o al cromo a las que se les añade persulfato potásico y timol para evitar su degradación. Después de filtradas, se les añade mercurio y cromo en forma de nitrato y se homogeneizan. A continuación, se vierten alícuotas de 20 ml en viales de vidrio, se congelan y liofilizan. Al final del proceso, las muestras se cierran al vacío y se empaquetan para su distribución.

En este programa se efectúan un total de tres rondas al año, con tres muestras por ronda. El laboratorio, una vez recibidas las muestras, debe reconstituirlas adicionando 20 ml de agua desionizada, analizarlas siguiendo el procedimiento de rutina que tenga establecido y enviar los resultados al laboratorio coordinador en un plazo máximo de cinco semanas aproximadamente.

El valor asignado o valor diana se calcula por consenso de todos los laboratorios, como media robusta de estos una vez excluidos los valores anómalos, aunque también se informa de los resultados medios en función de la técnica empleada. La precisión esperable en este tipo de determinaciones (desviación estándar aplicable en el programa) se corresponde con un coeficiente de

Tabla 3 ■ **Compuestos incluidos en el PICC-Met y cantidades adicionadas en filtro**

Metales	Cantidades depositadas (µg/filtro)
Plomo	10 – 100
Cromo	20 – 200
Cadmio	5 – 50
Níquel	10 – 100

variación del 15%. Para su evaluación, los resultados para cada analito se transforman en valores z que, junto con el índice medio móvil y el de eficacia, permite al laboratorio conocer cómo evoluciona la calidad de sus resultados (o de su respuesta analítica).

La figura 5 muestra una comparativa de las técnicas utilizadas por los diferentes laboratorios en el análisis de metales en orina, así como su variación a lo largo de los años. Aunque la absorción atómica ha dejado paso a nuevas técnicas más sensibles, aún sigue siendo la técnica más utilizada.

PICC-Met: Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Metales en filtro



Este es un programa externo de evaluación de la calidad para determinaciones de metales en aire. En la tabla 3 se pueden observar los metales que se incluyen en el PICC-Met y las cantidades depositadas.



Los contenidos establecidos corresponden aproximadamente a las cantidades que pueden captarse en un muestreo ambiental real a niveles próximos a sus límites de exposición profesional.

Las muestras de control consisten en filtros de membrana de ésteres de celulosa, de 37 mm de diámetro, sobre los que se adicionan diferentes cantidades de plomo (en forma de compuesto inorgánico), cromo (en forma de sal de cromo III), cadmio y níquel. Se preparan de acuerdo con un procedimiento sistematizado y controlado para asegurar la homogeneidad de los lotes que se envían a los laboratorios.

Se realizan un total de cuatro rondas al año, coincidiendo con los trimestres. En cada ronda, los laboratorios reciben cuatro muestras diferentes más un filtro blanco, es decir, un filtro del mismo lote al que no se le ha adicionado ningún metal. El laboratorio, una vez recibidas las muestras, debe analizarlas siguiendo el procedimiento de rutina que tenga establecido y enviar los resultados al laboratorio coordinador en un plazo máximo de cinco semanas desde su envío.

El valor asignado o valor diana se calcula por consenso de todos los laboratorios, como media robusta de estos una vez excluidos los valores anómalos, y la precisión esperable en este tipo de determinaciones (desviación estándar aplicable en el programa) se corresponde con un coeficiente de variación del 6 %. Los resultados para cada analito se transforman en valores z para su evaluación. En el informe se incluyen también los índices de eficacia y los índices medios móviles de evolución, así como el coeficiente de variación, y la gráfica de frecuencias de todos los resultados.

La importancia de los programas interlaboratorios para metales, tanto en aire como en orina, reside en la existencia de múltiples ocupaciones laborales donde se pueden dar exposiciones de los trabajadores a estos compuestos, como son soldadura, aleaciones metálicas, baterías, minería, etc.

PICC-VO: Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Vapores Orgánicos

La exposición de los trabajadores/as a vapores orgánicos puede darse en muchos ámbitos, como, por ejemplo, en puestos de expendedor de gasolina, pintores, limpieza de piezas, tintorerías, peluquerías, etc. La evaluación de estas

exposiciones se realiza habitualmente mediante la medición de estos agentes químicos en el aire.



El PICC-VO es el programa de ensayo de aptitud del INSST destinado a evaluar la calidad de estas determinaciones mediante cromatografía de gases. Actualmente, el programa incluye cuatro familias diferentes, con dos o cuatro analitos como representativos de cada una de ellas. La tabla 4 recoge los compuestos incluidos en el PICC-VO y su intervalo de concentración.

Como en el caso anterior, los contenidos corresponden a las cantidades que pueden captarse en los muestreos para cubrir niveles de exposición comprendidos

Tabla 4 ■ **Compuestos incluidos en el PICC-VO e intervalo de concentración**

Familias orgánicas	Compuesto	Intervalo de concentración (µg/muestra)
Alcanos	n-Hexano	15 - 300
	Ciclohexano	100 - 2.000
Aromáticos	Benceno	5 - 32,5
	Etilbenceno	220 - 4.400
	Tolueno	100 - 2.000
	m-Xileno	100 - 2.000
Clorados	Clorobenceno	50 - 1.000
	1,1,1-tricloroetano	50 - 1.000
Ésteres	Acetato de etilo	250 - 5.000
	Acetato de n-butilo	100 - 2.000

entre 0,1 a 2 veces su valor límite ambiental.

A los laboratorios participantes se envían tubos de carbón activo de 100/50 mg a los que se les inyecta entre 2,5 y 7 µl de una mezcla compuesta de cuatro analitos con cantidades conocidas de cada uno de ellos y elegidos aleatoriamente de entre los compuestos incluidos en la tabla 4.

Se llevan a cabo tres rondas al año de cuatro muestras de control más un blanco por ronda. El blanco es un tubo del mismo lote al que no se le ha inyectado ninguna disolución de analitos.

En este caso, el laboratorio dispone de cuarenta días para realizar la determinación de acuerdo con su procedimiento de análisis. Una vez recibidos los resultados, se evalúan mediante su transformación a valores z, aplicando como valor asignado la media robusta de todos los resultados, excluidos los extremos y como desviación estándar un 7 % para aromáticos (excepto benceno) y organoclorados, y un 10 % para benceno, alcanos y ésteres. Esta diferencia en las desviaciones aplicables es consecuencia de

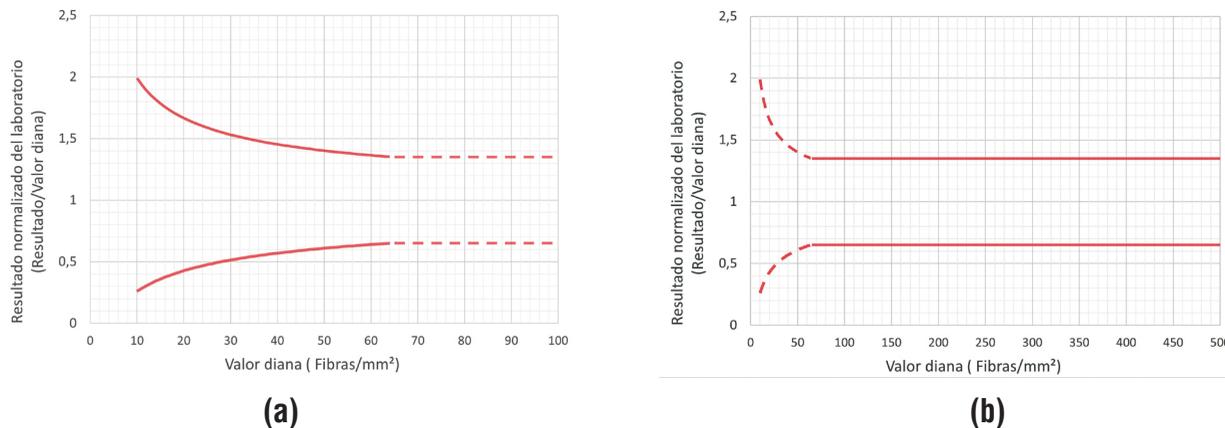
la baja concentración del benceno y la consideración de las variaciones debidas a la estabilidad de alcanos y ésteres en las muestras.

PICC-FA: Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Fibras de Amianto

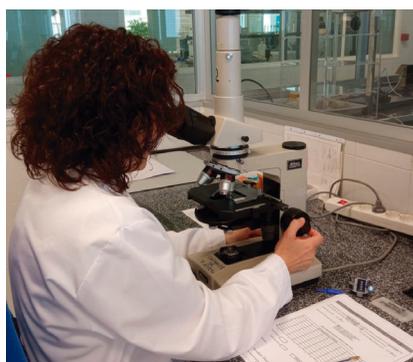
El PICC-FA es un programa de ensayos de aptitud destinado a laboratorios que realizan determinaciones de fibras de amianto en aire por microscopía óptica. Tiene como objetivo controlar la variabilidad de los recuentos en fibras y disponer de un medio para evaluar la calidad de los laboratorios españoles por referencia al conjunto nacional. A diferencia del resto de programas, el laboratorio no tiene libertad para seleccionar el método de análisis, sino que el recuento de fibras debe realizarse conforme está establecido en el método MTA/MA-051/A04.

Las muestras de control consisten en portaobjetos de vidrio que contienen filtros transparentados con acetona y fibras ya fijadas con triacetina. La naturaleza de estas muestras hace que sean únicas y, dado que el ensayo no es destructivo, todos los

■ Figura 6 ■ Límites de control del PICC-FA en función de la concentración de fibras en el filtro



NOTA: la línea continua representa (a) los límites asimétricos para las muestras de baja densidad y (b) la variación máxima permitida del 17,5 % para muestras con concentraciones mayores de 64 fibras/mm². En ambas imágenes, las líneas discontinuas representan la unión de ambos criterios.



participantes realizan el recuento de las mismas muestras. Esto implica que la organización de la ronda debe realizarse en series diferenciadas y con envíos

secuenciales. Es decir: el banco de muestras y de laboratorios participantes se dividen en varios grupos de manera aleatoria. Dentro de cada serie, los lotes de muestras, generalmente compuestos por tres o cuatro preparaciones de microscopía, se remiten de manera sucesiva a los laboratorios incluidos en la serie. Cada laboratorio tiene un plazo medio de dos semanas para realizar el análisis de las muestras y devolverlas al coordinador, que les asignará un nuevo identificador, único para cada muestra y laboratorio, con el objeto de evitar identificaciones inadecuadas entre muestras y laboratorios, antes de enviarlas al siguiente laboratorio. De forma habitual, el número total de muestras que recibe el laboratorio

a lo largo del año es de doce (ocho para evaluación y cuatro complementarias), distribuidas en tres o cuatro lotes.

Después de cada lote analizado, se envía a los laboratorios un informe provisional con los resultados de los recuentos y un valor de contraste para cada muestra, de forma que el laboratorio pueda conocer la tendencia de sus resultados, mientras dura la serie, e iniciar acciones correctoras en caso necesario. Finalizada la ronda anual, es decir, cuando todos los laboratorios han realizado el recuento de todas las muestras de la serie, se emite el informe final en el que los resultados de los laboratorios se evalúan mediante la transformación de estos a puntuaciones z (V_z), si las muestras son de densidad óptima, o por comparación con los límites asimétricos establecidos para las muestras de baja densidad (< 64 fibras/mm²). Para que un resultado sea considerado aceptable, V_z debe ser igual o inferior a 2 o encontrarse dentro de los límites esperables (ver figura 6).

Para evaluar la competencia del laboratorio se consideran conjuntamente los resultados obtenidos en varias rondas.

Así, el laboratorio será calificado como satisfactorio cuando haya analizado 32 muestras consecutivas y obtenido al menos el 75 % de los resultados (≥ 24 resultados) dentro de los límites de control. Una clasificación no satisfactoria en el programa tendrá como consecuencia la propuesta de retirada de la acreditación hasta que no se subsanen las deficiencias que generan la desviación de los resultados y la obtención de una nueva clasificación como satisfactorio. El listado actualizado de los laboratorios acreditados para el recuento de fibras de amianto se puede consultar en la página web del INSST¹.

Además de la exigencia de participación satisfactoria en el PICC-FA (Anexo II del Real Decreto 396/2006), hay que tener en cuenta que, actualmente, los únicos trabajos con amianto permitidos en España y, por tanto, en los que, en teoría, se puede producir una exposición laboral a fibras de amianto en aire, son los de retirada del amianto ya instalado, trabajos de mantenimiento del amianto existente o las operaciones derivadas de ambos (transporte, tratamiento y destrucción de residuos, etc.).

PICC-Sil: Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Sílice Cristalina

El PICC-Sil es el ensayo de aptitud del INSST para las determinaciones de sílice cristalina utilizadas en la evaluación de la exposición laboral a este agente químico; por ejemplo: en canteras, fundiciones, construcción, sector cerámico, etc.

Las muestras de control empleadas consisten en filtros de policloruro de



vinilo (PVC) de 37 mm de diámetro y 5 μm de tamaño de poro, cargados con cantidades conocidas de cuarzo respirable, como polimorfo más abundante de sílice cristalina y mayoritario en el ámbito laboral. El intervalo de concentraciones utilizado en el PICC-Sil comprende cantidades de cuarzo en filtro entre 10 μg y 200 μg .

Los lotes de muestras se preparan por adición en vía húmeda de volúmenes conocidos de suspensiones de cuarzo permanentemente homogeneizadas. Para verificar la homogeneidad de las muestras, dentro de cada lote de preparación,

se analiza un 10 % de los filtros por IR y otro 10 % por DRX, todos ellos seleccionados al azar.

En este programa se realizan dos rondas anuales. En cada una de ellas los laboratorios reciben cuatro filtros cargados más un filtro blanco del mismo lote de preparación.

El análisis de estas muestras puede realizarse por tres técnicas diferentes: espectroscopía de infrarrojo (IR), difracción de rayos X (DRX) o espectrofotometría de absorción visible (VIS), siendo este último un método actualmente en desuso.

El periodo de análisis y envío de resultados en el PICC-Sil es de unos 40 días y el valor asignado o valor diana es la media robusta de todos los resultados una vez excluidos los anómalos. La precisión esperable en este tipo de determinaciones (desviación estándar aplicable en el programa) corresponde con un coeficiente de variación del 10 % para depósitos de cuarzo superiores a 40 μg y del 15 % para muestras con cantidades comprendidas entre 10 μg y 40 μg . Además de la evaluación de los resultados, el informe incluye indicadores de calidad de la ronda, en unidades de varianza, así como los indicadores medianos del total y diferenciados por técnica analítica, lo que permite al laboratorio realizar una comparación con el resto de los participantes.

¹ <https://www.insst.es/el-instituto/conoce-el-instituto/servicios-del-instituto/acreditacion-de-laboratorios-de-analisis-de-amianto/listado-de-laboratorios-especializados-en-el-analisis-de-fibras-de-amianto>

Figura 7 Histograma de los valores o puntuaciones z obtenidos por los laboratorios en función de la técnica analítica empleada en el PICC-Sil

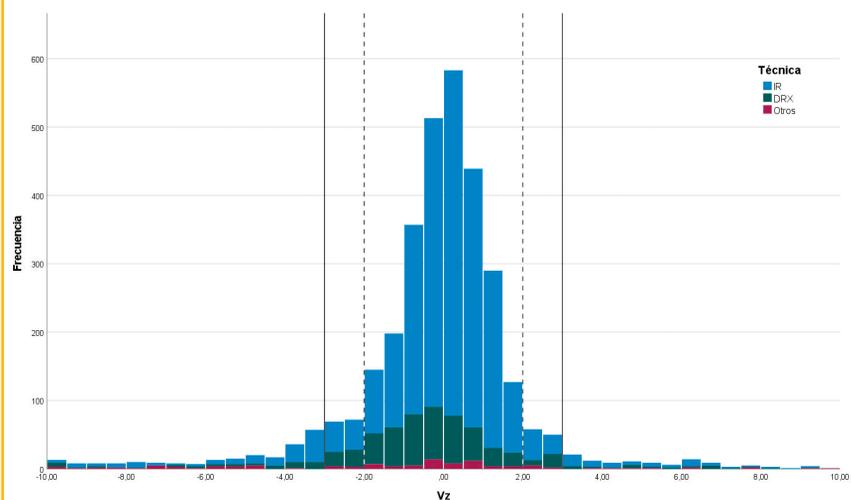
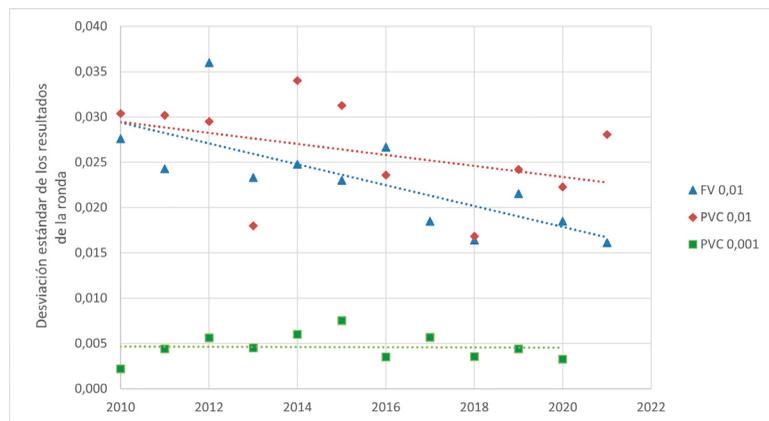


Figura 8 Evolución de la desviación estándar global de las rondas en función de los distintos grupos de participación en el PICC-Sil



Como se observa en la figura 7, la evolución del programa pone de manifiesto que no existen diferencias significativas en cuanto a referencias en análisis por una técnica u otra, siempre y cuando no estén presentes otras sustancias químicas que puedan interferir en los resultados.

PICC-Gr: Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Gravimetrías

En el ámbito laboral existe una gran cantidad de puestos de trabajo en los que se puede producir una exposición a materia particulada de diferente

naturaleza y características, como puede ser polvo de madera, polvo de harina, grafito, partículas no especificadas de otra forma, etc.

El PICC-Gr es un ensayo de aptitud diseñado para controlar la variabilidad de las determinaciones gravimétricas de materia particulada. Las muestras de control son filtros blancos de membrana de fibra de vidrio (FV) de 25 mm de diámetro con tamaño de poro de 1 μm o de membrana de cloruro de polivinilo (PVC) con diámetro de 37 mm y 5 μm de tamaño de poro. En función de la sensibilidad de la balanza utilizada (0,01 mg o



0,001 mg), el programa gestiona tres grupos de participación codificados como FV 0,01, PVC 0,01 y PVC 0,001, respectivamente.

Se realiza una ronda anual por cada uno de los grupos de participación. Cada ronda consta de dos envíos. Por cada envío, el laboratorio dispone de dos semanas para realizar el acondicionamiento del filtro y la determinación gravimétrica según procedimiento. El resultado de la determinación se calcula como la diferencia de pesos entre el segundo envío y el primero. Como valor diana se establece 0 mg, que es el resultado esperado en el análisis de filtros blancos. Dentro de la evaluación del desempeño del laboratorio se analiza cada uno de sus resultados, la media del laboratorio y la dispersión con la que realiza los análisis, de forma que el laboratorio dispone de una herramienta muy detallada para verificar la veracidad de su procedimiento.

La evolución del programa muestra una clara tendencia a reducirse la desviación estándar de los resultados de los laboratorios en los grupos FV 0,01 y PVC 0,01, tal y como se observa en la figura 8, indicación de la efectividad del programa y de su eficacia para mejora de la calidad de los resultados emitidos por los laboratorios.

PARTICIPACIÓN EN EL PICC

La participación en el PICC está abierta a laboratorios nacionales e internacionales que realicen este tipo de análisis, pero con limitaciones en los casos del PICC-FA y del PICC-Gr (véase la figura 9). La participación en el PICC-FA es un requisito exigido en España para ser acreditado como laboratorio especializado en la determinación de fibras de amianto, por lo que únicamente se realiza para los laboratorios nacionales. En cuanto al PICC-Gr, los plazos para la realización de los

Figura 9 Diagrama de laboratorios participantes distribuidos según su lugar de procedencia

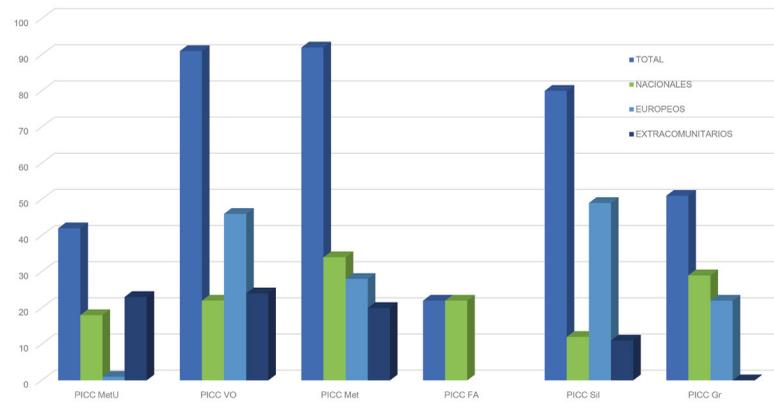


Tabla 5 Laboratorios que participan en los diferentes programas, distribuidos según su procedencia

	Total	Nacionales	Europeos	Extracomunitarios
PICC	210	70	88	83
PICC MetU	42	18	1	23
PICC Met	92	35	33	24
PICC VO	91	21	46	24
PICC FA	22	22		
PICC Sil	72	12	49	11
PICC Gr	51	29	22	

envíos condicionan que solo puedan inscribirse laboratorios nacionales y europeos.

Desde el comienzo del PICC, la acogida por parte de los laboratorios ha sido muy positiva, llegando a ser considerado un ensayo de aptitud de reconocido prestigio no solo a nivel nacional, sino también internacional. El número total de laboratorios actualmente inscritos al programa supera los 200, siendo común que muchos de ellos, especialmente de higiene industrial, participen en varios de los programas descritos, como se muestra en la tabla 5.

La figura 10 muestra la ubicación de los laboratorios participantes en alguno de los programas del PICC. Los países europeos que mayor participación tienen son Polonia, Portugal e Italia y, dentro de los extracomunitarios, destaca el número de laboratorios de Brasil, Colombia y Turquía.

En relación con los resultados de participación, más del 80 % de los resultados obtenidos en las diferentes rondas se clasifican como aceptables, es decir, obtienen un $Vz \leq 2$. La mayoría de los resultados clasificados como insatisfactorios ($Vz \geq 3$) están agrupados en un pequeño

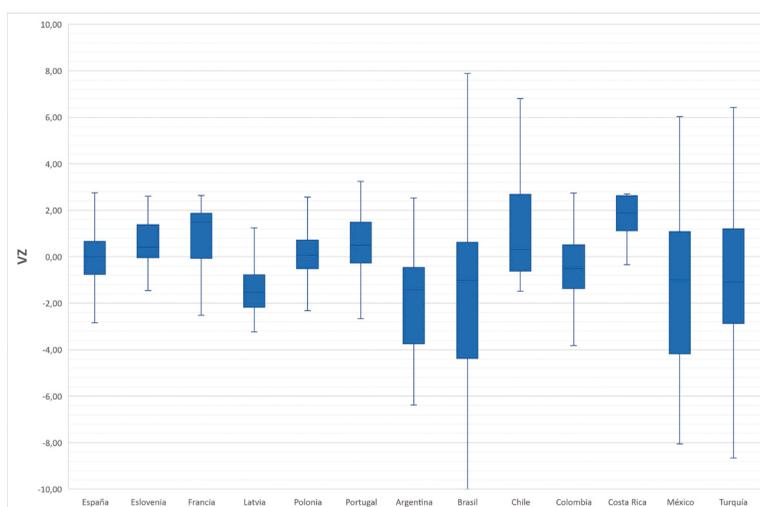
■ Figura 10 ■ Mapa indicativo de países con laboratorios participantes en el PICC



resultados fuera de límites está asociada con errores espurios causados por la incorrecta identificación de la muestra, del analito o de las unidades en que deben reportarse los resultados.

La conclusión general es que los laboratorios que utilizan metodologías normalizadas, realizan los análisis con una calidad satisfactoria, ya que aproximadamente el 80 % de los laboratorios pueden identificarse como SATISFACTARIOS (75 % de los resultados de las rondas anuales inferiores a $Vz \leq 2$ y ningún resultado clasificado como insatisfactorio) y que la participación en ensayos de aptitud es una buena herramienta básica para alcanzar y mantener una adecuada fiabilidad de los resultados emitidos.

■ Figura 11 ■ Representación gráfica de los valores z obtenidos por los laboratorios en función del país donde se encuentran ubicados



Otra de las conclusiones destacables del PICC es que los laboratorios nacionales trabajan con una precisión y exactitud comparable con el resto de países europeos, tal y como se observa en la figura 11. No se observan diferencias entre los procedimientos de medida utilizados a nivel nacional o internacional, lo que valida a su vez los métodos publicados por el INSST y que emplean algunos de los laboratorios participantes en los distintos programas específicos del PICC.

CONSIDERACIONES FINALES

- Hay que resaltar que el PICC es una herramienta de aseguramiento de la calidad para los laboratorios de higiene industrial y ayuda a cumplir con la legislación.
- El Anexo I del Real Decreto 396/2006 recoge que la evaluación de la exposición a fibras de amianto en aire debe realizarse utilizando un método basado en la microscopía óptica de contraste de fases [8]. Para obtener el reconocimiento formal de la

número de laboratorios que, generalmente, suelen corresponder con aquellos que se inician en este tipo de analíticas

y requieren una práctica y experiencia en el procedimiento analítico utilizado. Otra causa que frecuentemente conduce a

competencia técnica, los laboratorios que realicen el recuento de fibras deben participar de forma continuada y satisfactoria en el PICC-FA.

- Mediante esta herramienta, los laboratorios pueden contrastar y controlar la calidad de los análisis que realizan y recibir asesoramiento técnico en caso de detectar anomalías en sus resultados.
- Es importante destacar el alto grado de satisfacción de los participantes, demostrado por el aumento continuo, de hasta un 5 % anual, del número de participantes de los distintos

programas. En este sentido, la proyección a nivel internacional es especialmente llamativa, lo que proporciona una idea de la importancia que representa este ensayo de aptitud en el campo de la higiene industrial.

- La participación en estos programas permite comparar diferentes técnicas o métodos de análisis y su representatividad, incluso, a nivel internacional. Este sería el caso del PICC-Sil, ya que puede realizarse el análisis de muestras mediante difracción de RX o por espectroscopía de IR o, en el caso del PICC VO, cuyo análisis puede realizarse por

cromatografía de gases FID, MS, etc.

En resumen, gracias al PICC, el objetivo del INSST de garantizar la fiabilidad de los análisis de las muestras empleadas en la evaluación de la exposición a agentes químicos en el ámbito laboral queda asegurado.

AGRADECIMIENTOS

A todas las personas, tanto organizadores como participantes, que han hecho posible la creación y el mantenimiento del Programa Interlaboratorios de Control de Calidad. ●

Referencias bibliográficas

1. Real Decreto 374/2001, de 6 de abril, sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo. BOE núm. 104, de 1 de mayo. Disponible en: <https://www.boe.es/eli/es/rd/2001/04/06/374/con>
2. Real Decreto 396/2006, de 31 de marzo, por el que se establecen las disposiciones mínimas de seguridad y salud aplicables a los trabajos con riesgo de exposición al amianto. BOE núm. 86 de 11 de abril. Disponible en: <https://www.boe.es/eli/es/rd/2006/03/31/396/con>
3. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2013. Guía técnica para la para la evaluación y prevención de los riesgos relacionados con los agentes químicos presentes en los lugares de trabajo. Disponible en: <https://www.insst.es/documentacion/catalogo-de-publicaciones/guia-tecnica-para-la-evaluacion-y-prevencion-de-los-riesgos-relacionados-con-agentes-quimicos>
4. Norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2017. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
5. Norma UNE-EN ISO/IEC 17043:2010. Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para los ensayos de aptitud.
6. Norma ISO 13528:2015. *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*.
7. *The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem., 78 (1), 145-196 (2006).
8. Organización Mundial de la Salud, 1997. Determinación de la concentración de fibras suspendidas en el aire. Método basado en la microscopía óptica de contraste de fases. Disponible en: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/41982/9243544969_spa.pdf?sequence=1&isAllowed=y