

## PROTOCOLO DE VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE MEDIDA DE METALES Y METALOIDES EN PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN EN EL AIRE

MTA/PV-V/A19



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
DE TRABAJO, MIGRACIONES  
Y SEGURIDAD SOCIAL

insst

Instituto Nacional de  
Seguridad y Salud en el Trabajo

**Título:**

MTA/PV-V/A19. Protocolo de validación de los métodos de medida de metales y metaloides en partículas en suspensión en el aire

**Autor:**

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P.

**Edita:**

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P.

C/ Torrelaguna 73, 28027 Madrid

Tel. 91 363 41 00, fax 91 363 43 27

[www.insst.es](http://www.insst.es)

**Composición:**

Servicio de Ediciones y Publicaciones del INSST

**Edición:**

Madrid, diciembre 2019

**NIPO (en línea):** 871-19-140-0

**Hipervínculos:**

El INSST no es responsable ni garantiza la exactitud de la información en los sitios web que no son de su propiedad. Asimismo la inclusión de un hipervínculo no implica aprobación por parte del INSST del sitio web, del propietario del mismo o de cualquier contenido específico al que aquel redirija

**Catálogo de publicaciones de la  
Administración General del Estado:**

<http://cpage.mpr.gob.es>

**Catálogo de publicaciones del INSST:**

<http://www.insst.es/catalogo-de-publicaciones>



**PROTOCOLO DE VALIDACIÓN  
DE LOS MÉTODOS DE MEDIDA  
DE METALES Y METALOIDES  
EN PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN  
EN EL AIRE**

# INDICE

INTRODUCCIÓN.....	6
1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN.....	6
2 TÉRMINOS Y DEFINICIONES .....	6
Validación.....	6
Muestreador de aerosol.....	6
Intervalo de medida.....	6
Límite de detección, LOD ( <i>limit of detection</i> ) .....	6
Límite de cuantificación, LOQ ( <i>limit of quantification</i> ) .....	7
Sesgo .....	7
Precisión.....	7
Incertidumbre de medida .....	7
Incertidumbre típica.....	7
Incertidumbre típica combinada.....	7
Incertidumbre expandida .....	7
Factor de cobertura .....	7
Desviación típica experimental.....	7
Varianza.....	8
3 REQUISITOS.....	8
3.1 Límite de cuantificación .....	8
3.2 Nivel del blanco.....	8
3.4 Condiciones de almacenamiento posterior al muestreo .....	8
3.4 Recuperación analítica .....	9
3.5 Incertidumbre expandida .....	9
3.6 Descripción del método de medida.....	9
4 MATERIALES .....	10
4.1 Reactivos.....	10
4.2 Aparatos .....	10
5 ENSAYOS EN CONDICIONES DE LABORATORIO .....	10
5.1 Límites de detección y cuantificación .....	10

5.2 Nivel de blanco.....	11
5.3 Determinación de la recuperación analítica .....	11
5.4 Almacenamiento de las muestras.....	12
6 INCERTIDUMBRE DE MEDIDA .....	13
6.1 Cálculo de la incertidumbre típica combinada.....	13
6.2 Cálculo de la incertidumbre expandida.....	14
7 INFORME DEL ENSAYO DE VALIDACIÓN .....	14
8 BIBLIOGRAFÍA .....	15
ANEXO A	
ESTIMACIÓN DE LAS COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE A PARTIR DE LA INFORMACIÓN DE VALIDACIÓN.....	16
A.1 Incertidumbre asociada a la eficacia de muestreo .....	16
A.2 Incertidumbre asociada al volumen de aire muestreado .....	16
A.3 Incertidumbre asociada al transporte y almacenamiento .....	16
A.4 Incertidumbre asociada a la recuperación analítica .....	17
A.5 Incertidumbre asociada a la precisión analítica.....	18
A.6 Otras componentes de incertidumbre .....	19

## INTRODUCCIÓN

La validación de un método de medida establece, mediante estudios sistemáticos de laboratorio, que las características de dicho método cumplen las especificaciones relativas al uso previsto de los resultados. 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.

## 1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Este protocolo especifica los requisitos generales de funcionamiento y los métodos de ensayo en condiciones de laboratorio para la validación de los métodos de medida, con etapas separadas de muestreo y análisis, empleados en la determinación de la concentración de metales y metaloides presentes en forma de partículas en las atmósferas de los lugares de trabajo.

También podría aplicarse a aquellos agentes químicos que se presentan en las atmósferas de los lugares de trabajo en forma de aerosol, y que se analicen en disolución.

En este protocolo no se especifican los requisitos de funcionamiento de los muestreadores de las fracciones relacionadas con la salud, que deben cumplir con la norma UNE-EN 13205-1, ni los requisitos y los métodos de ensayo exigibles al transporte de las muestras desde el lugar de trabajo hasta el laboratorio de ensayo, que se encuentran especificados en la norma UNE-EN 13205-6.

## 2 TÉRMINOS Y DEFINICIONES

En este protocolo se aplican los términos y definiciones dados en la norma EN 1540 y los que se dan a continuación:

### Validación

Proceso de evaluar el funcionamiento de un procedimiento de medida y verificar que cumple ciertos criterios predeterminados.

### Muestreador de aerosol

Muestreador que se utiliza para transportar las partículas en suspensión en el aire a un elemento de retención.

### Intervalo de medida

Intervalo de concentración para el que la incertidumbre de un método de medida está dentro de los límites especificados.

### Límite de detección, LOD (*limit of detection*)

La cantidad menor de un analito que se puede detectar con un nivel de confianza dado.

## Límite de cuantificación, LOQ (*limit of quantification*)

La cantidad menor de un analito que se puede cuantificar con un nivel de confianza dado.

## Sesgo

Es la desviación de los resultados obtenidos aplicando un método de medida con respecto a la concentración de referencia.

## Precisión

Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos aplicando el método repetidas veces, bajo condiciones determinadas.

## Incertidumbre de medida

Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de valores que podrían ser razonablemente atribuidos a la concentración de agente químico en aire.

## Incertidumbre típica

Incertidumbre del resultado de una medición, expresada en forma de desviación típica.

## Incertidumbre típica combinada

Incertidumbre típica del resultado de una medición, cuando el resultado se obtiene a partir de los valores de otras magnitudes, igual a la raíz cuadrada de una serie de términos, siendo estos las varianzas o covarianzas de esas otras magnitudes, ponderadas en función de la variación del resultado de medida con la variación de dichas magnitudes.

## Incertidumbre expandida

Parámetro que define un intervalo en torno al resultado de una medición, y en el que se espera encontrar una fracción importante de la distribución de valores que podrían ser atribuidos razonablemente a la concentración del agente químico en aire.

## Factor de cobertura

Factor numérico utilizado como multiplicador de la incertidumbre típica combinada, para obtener la incertidumbre expandida.

## Desviación típica experimental

Para una serie de  $n$  mediciones, la magnitud  $s(x)$  que caracteriza la dispersión de los resultados, dada por la fórmula:

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

## Varianza

Medida de la dispersión, igual a la suma de los cuadrados de las desviaciones de las observaciones con respecto a su valor medio, dividido por el número de observaciones.

## 3 REQUISITOS

Los requisitos que debe cumplir el método de medida son los siguientes:

### 3.1 Límite de cuantificación

Para cada metal y metaloide en el campo de aplicación del método, el límite de cuantificación en masa, calculado conforme al apartado 5.1, debe ser menor o igual a la masa que recogería un muestreador durante el tiempo mínimo de muestreo establecido en el procedimiento de medida, al caudal nominal del muestreador utilizado y para concentraciones ambientales de 0,1 VLA-ED o 0,5 VLA-EC para sustancias con únicamente valor límite de corta duración:

$$LOQ \leq 0,1 \text{ VLA} - ED \times Q_M \times t_{\text{mín}} \quad \text{o} \quad LOQ \leq 0,5 \text{ VLA} - EC \times Q_M \times t_{\text{mín}}$$

donde:

LOQ es el límite de cuantificación de cada metal o metaloide, en µg;

VLA-ED y VLA-EC son los valores límite de larga duración y corta duración, respectivamente, de cada metal y metaloide, en mg/m<sup>3</sup>;

$Q_M$  es el caudal nominal del muestreador a utilizar, en l/min; y

$t_{\text{mín}}$  es el tiempo de muestreo mínimo recomendado en el método, en min.

### 3.2 Nivel del blanco

Para obtener valores aceptables del límite de cuantificación del método, el valor del blanco de los reactivos deberá ser tan bajo como sea posible. Cuando se determina de acuerdo con el apartado 5.2, el valor del blanco debe ser menor que un décimo de la masa calculada que recogería un muestreador durante el tiempo mínimo de muestreo recomendado en el método, al caudal nominal del muestreador utilizado y para concentraciones ambientales de 0,1 VLA-ED y 0,5 VLA-EC para sustancias con únicamente valor límite de corta duración, en el volumen de disolución establecido en el procedimiento analítico.

Se debe verificar regularmente el valor del blanco si se conoce que es significativo y que varía entre lotes de reactivos.

### 3.3 Condiciones de almacenamiento posterior al muestreo

Cuando las condiciones de almacenamiento se determinan conforme al apartado 5.4, el valor medio de la recuperación después del almacenamiento no debe diferir más del 10% del valor previo al almacenamiento.



### 3.4 Recuperación analítica

Cuando se determina conforme al apartado 5.3, la recuperación analítica media debe ser al menos del 90% para todo tipo de materiales incluidos en el intervalo de aplicación del método, con  $CV \leq 5\%$ .

### 3.5 Incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida debe cumplir los requisitos indicados en la siguiente tabla:

Periodo de referencia	Intervalo de medida	Incertidumbre expandida relativa
Exposición corta (15 min.)	0,5 VLA-EC a 2 VLA-EC	$\leq 50\%$
Exposición diaria	0,1 VLA-ED a < 0,5 VLA-ED	$\leq 50\%$
	0,5 VLA-ED a 2 VLA-ED	$\leq 30\%$

### 3.6 Descripción del método de medida

Los métodos de medida se redactarán de acuerdo con la norma ISO 78-2. La descripción del método contendrá, al menos, la siguiente información:

- a) los metales y metaloides para los que el método es aplicable,
- b) cualquier forma de los metales o metaloides para los que se ha demostrado o se conoce que el método no es efectivo así como cualquier interferencia conocida,
- c) los intervalos de concentración de los metales y metaloides en aire para los que se ha demostrado que el procedimiento cumple con los requisitos de aceptación recogidos en la norma UNE-EN 482, así como los intervalos de volumen de aire de muestreo asociados,
- d) indicación de que el usuario seleccione un muestreador diseñado para recoger la fracción adecuada de las partículas en suspensión en el aire conforme a la fracción o fracciones que se apliquen a los valores límite, y que dichos muestreadores cumplen con los requisitos establecidos en la norma UNE-EN 13205-1,
- e) las características que deben cumplir los elementos de retención empleados,
- f) indicación de que la bomba de muestreo utilizada debe cumplir con la norma UNE-EN ISO 13137,
- g) la técnica analítica,
- h) la calidad de los reactivos,
- i) información adecuada y suficiente sobre los peligros para la seguridad asociados a los reactivos y equipos utilizados en el método de medida, y

- j) las características de funcionamiento del método, que incluye al menos los límites de detección y cuantificación, la recuperación analítica y el valor estimado de la incertidumbre expandida.

## 4 MATERIALES

### 4.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica y agua de grado 2 de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 3696 (conductividad eléctrica inferior a  $0,1 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$  o resistividad superior a  $0,01 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$  a  $25^\circ\text{C}$ ).

Se recomienda que el agua que se utilice se obtenga de un sistema de purificación de agua que proporcione agua ultrapura con una resistividad superior a  $0,18 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$ .

**4.1.1 Disoluciones patrón**, con concentraciones de los metales y metaloides de interés que sean trazables a patrones nacionales o internacionales.

**4.1.2 Materiales de ensayo**, de cada metal y metaloide que sean representativos de las sustancias de interés que podrían estar presentes en las atmosferas de los lugares de trabajo. Estos materiales pueden ser compuestos puros de composición conocida, materiales de referencia certificados u otros materiales caracterizados de forma correcta (como, por ejemplo, en una comparación interlaboratorios). Es importante que el tamaño de partícula de los materiales de ensayo sea tan próximo como sea posible a la fracción correspondiente.

**4.1.2 Muestras de polvo en el medio de captación**, que tengan una carga conocida o medida de los metales y metaloides de interés.

### 4.2 Aparatos

Aparatos y material habitual de laboratorio. Y, además, los siguientes:

**4.2.1** Un sistema para adicionar volúmenes conocidos de disoluciones patrón a los elementos de retención con una precisión inferior al 1%.

**4.2.2** Balanza analítica con una resolución mínima de  $0,01 \text{ mg}$ , calibrada con pesas trazables y verificadas antes de su uso por medio de un ensayo de pesada.

**4.2.3** Instrumentos para analizar los metales y metaloides.

## 5 ENSAYOS EN CONDICIONES DE LABORATORIO

### 5.1. Límites de detección y cuantificación

**5.1.1** Si el procedimiento de medida implica la disolución de la muestra, se ensayan 10 elementos de retención blancos siguiendo el procedimiento de preparación de muestra

descrito en el método y se analizan los metales y metaloides en las disoluciones de ensayo en condiciones de repetibilidad.

Si no hay una respuesta medible del instrumento, se adiciona a 10 elementos de retención blancos un volumen apropiado de la disolución patrón de trabajo que contenga masas conocidas de los metales y metaloides de interés, de forma que las disoluciones de ensayo obtenidas a partir de estos tengan concentraciones próximas a los límites de detección predecibles. Se preparan las disoluciones de ensayo a partir de estos filtros siguiendo el procedimiento de preparación de muestras descrito en el método y se analizan en condiciones de repetibilidad.

Se calcula el límite de detección y de cuantificación de cada metal y metaloide de interés en la disolución de ensayo como tres veces y diez veces la desviación típica, respectivamente. A partir del volumen de la disolución, se calculan los límites de detección y cuantificación en masa.

**5.1.2** Si el procedimiento de medida no implica disolución de la muestra, se analizan 10 blancos de laboratorio en condiciones de repetibilidad, y se calcula el límite de detección y de cuantificación de cada metal y metaloide de interés como tres veces y diez veces la desviación típica, respectivamente.

**5.1.2** Se comparan los límites de cuantificación en masa obtenidos con los requisitos dados en el apartado 3.1.

## 5.2 Nivel de blanco

Se analiza al menos tres veces el blanco de la disolución de ensayo en condiciones de repetibilidad y se compara con los requisitos dados en el apartado 3.2.

## 5.3 Determinación de la recuperación analítica

La recuperación analítica se determina, al menos, a cuatro cargas diferentes, correspondientes al límite inferior y superior del intervalo de trabajo y calculadas a partir de las siguientes condiciones de muestreo, considerando el caudal nominal al que están diseñados los muestreadores utilizados:

	Masa inferior	Masa superior
Exposición corta	0,5 VLA-EC x 15 min	2 VLA-EC x 15 min
Exposición diaria	0,1 VLA-ED x 30 min	2 VLA-ED x 480 min

*NOTA. Para una evaluación más completa del procedimiento analítico se pueden ensayar concentraciones intermedias, como, por ejemplo, combinaciones de concentraciones a niveles de 0,5 VLA-ED y 1 VLA-ED y tiempos de muestreo de 120 min. y 240 min.*

Para cada carga, se añaden a seis elementos de retención masas conocidas con una exactitud de al menos el 1% del metal o metaloide de interés. Las masas se pueden adicionar a partir de una disolución si los compuestos son solubles, o a partir de compuestos puros

o materiales de referencia para los compuestos insolubles o totales. Si se dispone de un sistema de generación de aerosoles con recogida de muestra múltiple simultáneo, como es una cámara de aerosoles o un túnel de viento, las muestras pueden prepararse muestreando volúmenes definidos del aire de referencia de concentración conocida.

Se preparan las muestras utilizando el método de disolución de muestra descrito en el procedimiento de medida. Las disoluciones de ensayo resultantes se analizan de acuerdo con el método analítico descrito en el procedimiento, y se calcula la recuperación analítica dividiendo la masa recuperada por la masa adicionada.

Para cada carga se calcula la recuperación analítica media y el coeficiente de variación de las muestras replicadas. Se compara con el requisito dado en el apartado 3.4.

Si se cumple, se calcula la recuperación analítica media de todas las cargas y el coeficiente de variación de todas las muestras.

Si el requisito no se cumple, el ensayo de la recuperación analítica se puede repetir utilizando materiales con un tamaño de partícula menor y/o un volumen de reactivo mayor. Si los requisitos siguen sin alcanzarse, los materiales similares a los utilizados en el ensayo se excluirán del campo de aplicación.

#### 5.4 Almacenamiento de las muestras

En general los metales, metaloides y sus compuestos iónicos son estables. Sin embargo, en los casos en los que existan dudas sobre su estabilidad, para evaluarla se analizan seis muestras por cada ensayo de acuerdo con el esquema de tiempos de almacenamiento indicado en la siguiente tabla:

Tiempo de almacenamiento	Nivel de exposición	
	0,1 VLA-ED x 15 min.	2 VLA-ED x 480 min.
0 días	6	6
15 días (T <sup>a</sup> ambiente)	6	6

Para agentes químicos con únicamente valor límite de exposición corta, los niveles de exposición a ensayar son 0,5 VLA-EC y 2 VLA-EC para un tiempo de muestreo de 15 minutos.

Se analizan las muestras y se calcula la masa del agente químico correspondiente a cada muestra. Para cada nivel de exposición ensayado se calcula la masa media de cada serie, y la diferencia entre las medias, en porcentaje.

Se compara dicha diferencia con el requisito dado en el apartado 3.3 y, si es mayor del 10%, se repite el ensayo con un tiempo de almacenamiento menor o utilizando condiciones de almacenamiento diferentes.

NOTA. Este ensayo puede combinarse con el descrito en el apartado 5.3.

## 6 INCERTIDUMBRE DE MEDIDA

Se identifican todas las componentes de incertidumbre del procedimiento de medida, por ejemplo, construyendo un diagrama causa efecto. Las incertidumbres más habituales que deben tenerse en cuenta, aunque no exclusivamente, en los métodos de medida de metales y metaloides con etapas separadas, son:

### a) toma de muestra:

- a. incertidumbre asociada a la eficacia de muestreo,
- b. incertidumbre asociada al volumen de muestreo, e
- c. incertidumbre asociada al transporte y al almacenamiento;

### b) análisis:

- a. incertidumbre asociada a la recuperación analítica,
- b. incertidumbre asociada a la precisión analítica, e
- c. incertidumbre asociada a otros sesgos no aleatorizados, como pueden ser los patrones de calibración, la función de calibración, la deriva del equipo, etc.

A partir de los datos obtenidos durante la validación se estiman las componentes de la incertidumbre correspondientes siguiendo las indicaciones del anexo A y el documento CR-05.

Si el cálculo de la incertidumbre se realiza para el uso general de un método, la estimación debe realizarse considerando el caso más desfavorable de las componentes individuales. En caso de que la estimación se realice para un método en condiciones específicas, las componentes se estiman para el equipamiento concreto utilizado.

### 6.1 Cálculo de la incertidumbre típica combinada

Se calcula la incertidumbre típica combinada,  $u_c$ , expresada en porcentaje, por medio de la fórmula (1):

$$u_c = \sqrt{u_{EM}^2 + u_{Vol}^2 + u_{Tr}^2 + u_{Alm}^2 + u_{RA}^2 + u_{PA}^2 + u_{Otras}^2} \quad (1)$$

siendo:

- $u_{EM}$  la incertidumbre asociada a la eficacia de muestreo,
- $u_{Vol}$  la incertidumbre relativa asociada al volumen de muestreo,
- $u_{Tr}$  la incertidumbre relativa asociada al transporte,
- $u_{Alm}$  la incertidumbre relativa asociada al almacenamiento,
- $u_{RA}$  la incertidumbre relativa asociada a la recuperación analítica,

$u_{PA}$  las incertidumbres relativas asociadas a la precisión analítica, y

$u_{Otras}$  otras componentes de incertidumbre no aleatorizadas durante la validación.

## 6.2 Cálculo de la incertidumbre expandida

Se calcula la incertidumbre expandida del método de medida,  $U$ , utilizando un factor de cobertura  $k = 2$ , por medio de la ecuación (2):

$$U = 2 \times u_c \quad (2)$$

## 7 INFORME DEL ENSAYO DE VALIDACIÓN

El informe del ensayo debe incluir al menos la siguiente información:

- a) una referencia a este protocolo,
- b) la identificación del método ensayado,
- c) los equipos de muestreo para los que se evalúa el funcionamiento del método de medición y una breve descripción del procedimiento analítico,
- d) el listado de metales y metaloides para los que se evalúa el procedimiento,
- e) los materiales de referencia usados en la validación,
- f) los resultados de la validación,
- g) los valores de las componentes de la incertidumbre,
- h) los intervalos de trabajo para los que se cumplen los criterios de aceptación, tanto en el elemento de retención como en concentración ambiental, con indicación expresa de los volúmenes de aire mínimo y máximo que pueden muestrearse, y
- i) la indicación expresa de cualquier limitación del método de medida.

## 8 BIBLIOGRAFÍA

- 8.1 Real Decreto 374/2001, de 6 de abril, sobre la protección de la salud y la seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo.
- 8.2 UNE-EN 481. Atmósferas en los puestos de trabajo. Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles.
- 8.3 UNE-EN 482. Atmósferas en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los métodos para la medición de agentes químicos.
- 8.4 UNE-EN 1540. Exposición en el lugar de trabajo. Terminología.
- 8.5 UNE-EN 13890. Exposición en el lugar de trabajo. Procedimientos de medida de gases y vapores que utilizan muestreadores por aspiración. Requisitos y métodos de ensayo.
- 8.6 UNE-EN 13205-1. Exposición en el lugar de trabajo. Evaluación del funcionamiento de los muestreadores para la medición de concentraciones de partículas en suspensión en el aire. Parte 1: Requisitos generales.
- 8.7 UNE-EN 13205-6. Exposición en el lugar de trabajo. Evaluación del funcionamiento de los muestreadores para la medición de concentraciones de partículas en suspensión en el aire. Parte 6: Ensayos de transporte y de manipulación.
- 8.8 UNE-EN ISO 13137. Atmósferas en el lugar de trabajo. Bombas para muestreos personales de agentes químicos.
- 8.9 CR-04/2008. Determinación de la incertidumbre de medida de Agentes Químicos. Incertidumbre del volumen de aire muestreado. Criterios y Recomendaciones. INSST.
- 8.10 CR-05/2009. Determinación de la incertidumbre de medida de Agentes Químicos. Aspectos generales. Criterios y Recomendaciones. INSST.
- 8.11 CR-09/2015. Determinación de la incertidumbre de medida de Agentes Químicos. Utilización de los resultados de participación en programas de ensayo de aptitud en la estimación de la incertidumbre de medida de un procedimiento analítico. Criterios y Recomendaciones. INSST.
- 8.12 ISO. *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*. 2008. Versión en español: Centro Español de Metrología. Guía para la expresión de la incertidumbre de medida. 2009.
- 8.13 EURACHEM. EURACHEM/CITAC Guide CG 4. *Quantifying uncertainty in analytical measurement (QUAM)*. 2012.
- 8.14 NORDTEST. Nordtest Technical Report N° 537. *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*, Edición 3.1. Noviembre 2012.

## ANEXO A

### ESTIMACIÓN DE LAS COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE A PARTIR DE LA INFORMACIÓN DE VALIDACIÓN

#### A.1 Incertidumbre asociada a la eficacia de muestreo

Los muestreadores tienen que seguir uno o más de los convenios definidos en la norma UNE-EN 481. Los métodos de muestreo de aerosoles tienen componentes de incertidumbre que provienen del mayor o menor ajuste de los muestreadores a los convenios requeridos.

La incertidumbre asociada a la eficacia de muestreo,  $u_{EM}$ , se calcula a partir de la incertidumbre expandida determinada por el fabricante, de acuerdo con la fórmula A.1:

$$u_{EM} = \frac{u_M}{k} \quad (\text{A.1})$$

donde:

- $u_M$  es la incertidumbre expandida del muestreador, en %; y
- $k$  es el factor de cobertura utilizado para el cálculo de la incertidumbre expandida.

La norma UNE-EN 13205 establece que los muestreadores de aerosoles son conformes a la norma UNE-EN 481 cuando la incertidumbre expandida es igual o menor al 25%.

#### A.2 Incertidumbre asociada al volumen de aire muestreado

El volumen de aire muestreado tiene las siguientes fuentes de incertidumbre:

- medida del caudal,
- estabilidad del caudal de la bomba, y
- tiempo de toma de muestra.

La incertidumbre asociada al volumen de aire de muestreo se calcula de acuerdo con lo establecido en el documento CR-04.

#### A.3 Incertidumbre asociada al transporte y almacenamiento

**A.3.1** El transporte de las muestras de aerosoles tiene normalmente una componente de incertidumbre asociada a la pérdida de muestra. Si es esperable que la pérdida de muestra en el transporte no sea despreciable, esta componente se puede calcular mediante el ensayo descrito en la norma UNE-EN 13205-6 o a partir del criterio máximo de aceptación establecida en la parte 1 de la norma UNE-EN 13205, que establece una pérdida máxima en el transporte inferior al 5%. Asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre asociada al transporte,  $u_{Tr}$ , se calcula de acuerdo con la fórmula (A.2):

$$u_{Tr} = \frac{|\Delta_{Tr}|}{\sqrt{3}} \quad (\text{A.2})$$



donde:

$|\Delta_{Tr}|$  es la pérdida de masa máxima en el transporte, en %, obtenida del ensayo de transporte descrito en la norma UNE-EN 13205-6.

**A.3.2** La componente de la incertidumbre asociada al almacenamiento,  $u_{Alm}$ , de la muestra se estima a partir de los resultados obtenidos en el ensayo descrito en el apartado 5.4, de acuerdo con la fórmula (A.3):

$$u_{Al} = \frac{|\Delta_{Alm}|}{\sqrt{3}} \quad (A.3)$$

donde:

$|\Delta_{Alm}|$  es el valor absoluto, en %, de la máxima diferencia entre las medias de los resultados de las muestras replicadas analizadas inmediatamente y después del periodo de almacenamiento.

#### A.4 Incertidumbre asociada a la recuperación analítica

La incertidumbre típica relativa asociada a la recuperación analítica,  $u_{RA}$ , se estima a partir de los resultados obtenidos en el ensayo descrito en el apartado 5.3.

Si se utiliza un único material de referencia, la incertidumbre asociada a la recuperación analítica viene dada por la fórmula (A.4):

$$u_{RA} = \sqrt{\frac{(100-\overline{RA})^2}{k} + \frac{(CV)^2}{n} + (u_{CR})^2} \quad (A.4)$$

siendo:

$\overline{RA}$  la recuperación media de todas las muestras, en %;

k el factor de cobertura utilizado en el cálculo de la incertidumbre expandida;

CV el coeficiente de variación de las muestras replicadas, en %;

n el número de muestras replicadas; y

$u_{CR}$  la incertidumbre típica relativa del valor nominal o certificado, en %.

Alternativamente, si se emplean varios materiales de referencia certificados o el sesgo se estima a partir de los datos de participación en programas de ensayo de aptitud, la incertidumbre asociada a la recuperación analítica se estima de acuerdo con la fórmula (A.5):

$$u_{RA} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (100 - RA_i)^2}{n} + (\overline{u_{CR}})^2} \quad (A.5)$$

donde:

$\frac{\sum_{i=1}^n (100 - RA_i)^2}{n}$  es la media cuadrática de los sesgos obtenidos para cada material certificado, en %; y

$(\overline{u_{CR}})^2$  es la media cuadrática de las incertidumbres de los materiales certificados o de los valores asignados, en %.

NOTA. Puede encontrar más información sobre cómo calcular la incertidumbre analítica a partir de datos de participación en ensayos de aptitud en el documento CR-09.

## A.5 Incertidumbre asociada a la precisión analítica

La incertidumbre típica relativa asociada a la precisión del método,  $u_{pm}$ , podría estimarse a partir de los resultados obtenidos en el ensayo descrito en el apartado 5.3 y viene dada por la fórmula (A.6):

$$u_{pm} = \sqrt{CV_m^2 + \left[1 - \frac{1}{n}\right] CV_c^2} \quad (A.6)$$

siendo:

$CV_m$  el coeficiente de variación de las medias, en %;

$n$  el número de muestras replicadas, ecuación (A.7); y

$CV_c$  el coeficiente de variación combinado de las muestras, en %, ecuación (A.8):

Para números desiguales de muestras replicadas  $n$  se puede estimar utilizando la ecuación (A.7):

$$n = \frac{N^2 - \sum_{j=1}^j n_j^2}{(j-1) N} \quad \text{con} \quad N = \sum_{j=1}^j n_j \quad (A.7)$$

donde:

$N$  es el número de muestras replicadas a todos los niveles de concentración;

$j$  es el número de niveles de concentración ensayadas; y

$n_j$  es el número de muestras replicadas al nivel de concentración  $j$ .

El coeficiente de variación combinado,  $CV_c$ , se puede estimar utilizando la fórmula (A.8):

$$CV_c = \sqrt{\frac{(n_1-1)CV_1^2 + (n_2-1)CV_2^2 + (n_3-1)CV_3^2 + (n_4-1)CV_4^2}{(n_1-1) + (n_2-1) + (n_3-1) + (n_4-1)}} \quad (A.8)$$

siendo:

$CV_1 \dots CV_4$                       coeficientes de variación a las concentraciones ensayadas; y  
 $n_1 \dots n_4$                         números de muestras replicadas a cada concentración de ensayo.

## A.6 Otras componentes de incertidumbre

Puede ser necesario realizar una estimación separada de las componentes asociadas a la concentración de los patrones de calibración, a la función de calibración, a la deriva instrumental y, en su caso, a la dilución de la disolución de ensayo, si estas no han sido convenientemente aleatorizadas en el estudio de la precisión.

### A.6.1 Incertidumbre asociada a las disoluciones patrón

La componente de incertidumbre asociada a la concentración de la disolución patrón comercial,  $u_{pat}$ , se estima a partir del valor certificado proporcionando por el fabricante.

Si los patrones de calibración se preparan a partir de compuestos puros, esta componente de la incertidumbre se estima a partir de la pureza del compuesto utilizado, de la incertidumbre de la balanza y del material volumétrico empleado para la preparación de las disoluciones de acuerdo con la fórmula (A.9):

$$u_{pat} = \sqrt{\frac{(B_{com})^2}{3} + u_{bal}^2 + u_{mat}^2} \quad (A.9)$$

siendo:

$u_{pat}$                                 la incertidumbre asociada a la disolución patrón, en %;  
 $B_{com}$                                 100 – la pureza del compuesto puro, en %;  
 $u_{bal}$                                 la incertidumbre producida por la balanza de la masa del compuesto pesada, en %; y  
 $u_{mat}$                                 la incertidumbre del matraz en el que se prepara la disolución patrón, en %.

### A.6.2 Incertidumbre asociada a la función de calibración

La incertidumbre asociada a la función de calibración en %,  $u_{\text{función-calib}}$ , puede estimarse a partir de los residuales de la función de calibración ajustada por mínimos cuadrados, de acuerdo con la fórmula (A.10):

$$u_{\text{función-calib}} = \left[ \frac{s(y)/b}{c_s} \right] \times 100 \quad (\text{A.10})$$

siendo:

- $s(y)$  el error típico de la estimación,  
 $b$  la pendiente de la recta de calibración, y  
 $c_s$  la concentración de analito en la disolución de ensayo.

### A.6.3 Incertidumbre asociada a la deriva del equipo

La incertidumbre asociada a la deriva del equipo en %,  $u_{\text{deriva-equipo}}$ , puede estimarse a partir de las diferencias relativas en las respuestas de dos calibraciones consecutivas, mediante la fórmula (A.11):

$$u_{\text{deriva-equipo}} = \frac{1}{\sqrt{12}} \times \left[ \frac{(r_n - r_{n-1})}{\left[ \frac{r_n + r_{n-1}}{2} \right]} \right] \times 100 \quad (\text{A.11})$$

siendo:

- $r_n$  la respuesta del detector, en la calibración n, para un patrón de calibración de una concentración próxima a la del analito; y  
 $r_{n-1}$  la respuesta del detector, en la calibración anterior, para el mismo patrón.

### A.6.4 Incertidumbre asociada a la dilución de la disolución de ensayo

Para aquellos análisis que requieran la dilución de la disolución de ensayo, la incertidumbre asociada a la dilución,  $u_{\text{dil}}$ , se calcula de acuerdo con la fórmula (A.12):

$$u_{\text{dil}} = \sqrt{u_{\text{pip}}^2 + u_{\text{vf}}^2} \quad (\text{A.12})$$

donde:

- $u_{\text{pip}}$  es la incertidumbre de la pipeta utilizada para tomar la alícuota de la muestra, en %; y  
 $u_{\text{vf}}$  es la incertidumbre del matraz en el que se realiza la dilución, en %.



MTA/PV-V/A19



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
DE TRABAJO, MIGRACIONES  
Y SEGURIDAD SOCIAL

 **Cinsst**  
Instituto Nacional de  
Seguridad y Salud en el Trabajo