

PROTOCOLO DE VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE MEDIDA DE GASES Y VAPORES QUE UTILIZAN MUESTREADORES POR DIFUSIÓN

MTA/PV – II (3)/A13



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO

Título:

Protocolo de validación de los métodos de medida de gases y vapores que utilizan muestreadores por difusión

Organismos participantes en el Programa Nacional de Normalización de Métodos de Toma de Muestra y Análisis:

- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
- Centro Nacional de Condiciones de Trabajo - Barcelona
- Centro Nacional de Medios de Protección - Sevilla
- Centro Nacional de Nuevas Tecnologías - Madrid
- Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - Vizcaya

Dirección y coordinación de la colección:

Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - Vizcaya

Edita:

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo
C/ Torrelaguna, 73 - 28027 MADRID

Composición:

Servicio de Ediciones y Publicaciones del INSHT

Edición:

Madrid, abril 2013

NIPO:

272-13-033-7

Catálogo general de publicaciones oficiales:

<http://publicacionesoficiales.boe.es>

Catálogo de publicaciones del INSHT:

<http://www.insht.es/catalogopublicaciones/>



PROTOCOLO DE VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE MEDIDA DE GASES Y VAPORES QUE UTILIZAN MUESTRADORES POR DIFUSIÓN

Palabras clave: Gases, vapores orgánicos, aire, adsorbentes, muestreo por difusión, validación.

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 de medida. 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.

La validación de métodos para gases y vapores que utilizan muestradores por difusión requiere un tratamiento diferente que el utilizado para la validación de los métodos que utilizan muestradores por aspiración, ya que el caudal de difusión puede verse afectado por las características del adsorbente, la velocidad del aire y otros factores ambientales.

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 evaluación de los métodos de medida para la determinación de la concentración de gases y vapores en las atmósferas de los lugares de trabajo, y se aplica a todos los métodos de medida con etapas separadas de muestreo por difusión en un adsorbente sólido y análisis de la sustancia recogida.

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:

Muestreador por difusión

Dispositivo capaz de tomar muestras de gases y vapores del ambiente a una velocidad controlada por un proceso físico, tal como la difusión gaseosa a través de orificios, membranas o medios porosos, sin que precise

un movimiento forzado del aire a través del muestrador que contiene el adsorbente.

Intervalo de medida

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

Caudal de difusión

Constante característica para cada sustancia química y modelo de muestrador, que engloba la constante de diseño geométrico del muestrador y el coeficiente de difusión de la sustancia.

Dimensionalmente tiene unidades de caudal y puede identificarse con el caudal de aspiración para el cual un muestreo dinámico, realizado durante el mismo período de tiempo, recogería la misma masa de sustancia que el muestrador por difusión.

Dosis de exposición

Es el producto de la concentración de la atmósfera de ensayo, en mg/m^3 , en la que se produce la exposición del muestrador por el caudal de difusión, en m^3/min , y por el tiempo de exposición expresado en minutos.

Concentración de referencia

Es el valor teórico de la concentración de la atmósfera calculado a partir de los parámetros de la misma.

Sesgo

Es la desviación del resultado obtenido 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.

3 REQUISITOS

Son los valores de las características de comportamiento exigibles a los procedimientos de medida. Los requisitos establecidos en el presente protocolo son:

3.1 Velocidad del aire

Cuando se determina de acuerdo con el apartado 5.4, el intervalo de velocidad de aire en el cual el muestreador funciona adecuadamente debe ser tal que la concentración observada no difiera más del 10 % de la concentración generada.

3.2 Difusión reversa

Cuando se determina de acuerdo con el apartado 5.6, el sesgo asociado a la difusión reversa será menor o igual al 10 %.

3.3 Condiciones de almacenamiento posterior al muestreo

Cuando las condiciones de almacenamiento se determinan conforme al apartado 5.10, 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 5.7, la recuperación analítica (RA) para cada dosis de exposición ensayada debe ser:

- RA ≥ 75 % con CV ≤ 10 % para cada dosis de exposición (desorción con disolvente).
- RA ≥ 95 % con CV ≤ 10 % para cada dosis de exposición (desorción térmica).

3.5 Incertidumbre expandida

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

Periodo de referencia del VLA	Intervalo de medida	Incertidumbre expandida relativa
Exposición de corta duración	0,5 VLA-EC a 2 VLA-EC	≤ 50 %
Exposición diaria	0,1 VLA-ED a < 0,5 VLA-ED	≤ 50 %
	0,5 VLA-ED a 2 VLA-ED	≤ 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 agentes químicos y los intervalos de concentración a los que el método es aplicable.
- b) las características del muestreador.
- c) el caudal de difusión y el tiempo de muestreo.
- d) la técnica analítica.
- e) la calidad de los reactivos.
- f) el intervalo de velocidad del aire.
- g) los intervalos de condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa), en los que el método es aplicable.
- h) el valor estimado de la incertidumbre expandida.

4 MATERIALES

4.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser, al menos, de calidad analítica, siempre que sea posible.

4.2 Aparatos

Los métodos de medida deben evaluarse bajo determinadas condiciones de laboratorio, para lo cual, además del material usual de laboratorio, deberán utilizarse otros instrumentos como los que se enumeran a continuación:

4.2.1 Un sistema dinámico para generar concentraciones conocidas de un gas o vapor, basado en el uso de una jeringa, un tubo de permeación, una célula de difusión o cualquier técnica equivalente, incluyendo al menos:

- una cámara de exposición construida con materiales inertes tales como vidrio o politetrafluoroetileno (PTFE), a través de la que pasa la atmósfera de ensayo generada, de capacidad suficiente para albergar simultáneamente, al menos, seis muestreadores de ensayo.
- dispositivos para medir, controlar y variar el caudal a través de la cámara y la concentración, temperatura y humedad relativa de los gases de calibración.

4.2.2 Micropipetas o jeringas, para adicionar volúmenes conocidos de disoluciones patrón.

4.2.3 Instrumentos para analizar los gases, vapores o productos de reacción recogidos por el muestreador de ensayo.

5 ENSAYOS EN CONDICIONES DE LABORATORIO

Son pruebas realizadas en condiciones de laboratorio similares a la reales, que permiten conocer las características de funcionamiento del método y cuyos valores serán comparados con los requisitos exigidos en este protocolo (véase 3).

5.1 Generalidades

Para el muestreo personal, la influencia de la dirección del viento se considera despreciable, no así la velocidad del aire que afecta al funcionamiento del muestreador. El valor de la velocidad del aire en los ensayos que se realizan en la atmósfera estará dentro del intervalo determinado de acuerdo con el apartado 5.4.

5.2 Cálculo de la concentración

La concentración de analito se calcula de acuerdo con la ecuación (1):

$$C = \frac{m}{Q_D \times t_m \times RA} \quad (1)$$

siendo:

- C la concentración del agente químico en la atmósfera, en mg/m³,
- m la masa de agente químico analizada en la muestra, en mg,
- RA la recuperación analítica,
- Q_D el caudal de difusión, en m³/min,
- t_m el tiempo de muestreo, en min.

5.3 Determinación del caudal de difusión

El caudal de difusión se determina experimentalmente en una atmósfera de ensayo generada a una concentración de 1 VLA, humedad relativa de (50 ± 5) %, temperatura de (20 ± 2) °C y velocidad del aire de 0,5 m/s.

Para agentes químicos con VLA-ED se exponen al menos seis muestreadores durante 4 horas.

Para agentes químicos con VLA-EC, se exponen al menos seis muestreadores durante 15 min.

Se analizan las muestras. Se calculan el caudal de difusión para cada muestreador, el valor medio del caudal de difusión y el coeficiente de variación de las réplicas.

NOTA: Para calcular el caudal de difusión se asume una recuperación analítica del 100 %. Una vez determinado el caudal de difusión medio, se recalculan la recuperación analítica y el caudal de difusión medio para una dosis de exposición de (1 VLA-ED x Q_D x 240 min) o (1 VLA-EC x Q_D x 15 min).

5.4 Ensayo de la influencia de la velocidad del aire

La influencia de la velocidad del aire en el funcionamiento del muestreador depende de la geometría del muestreador y no del analito seleccionado. Este ensayo solamente es necesario realizarlo una vez con cada tipo de muestreador con un analito representativo.

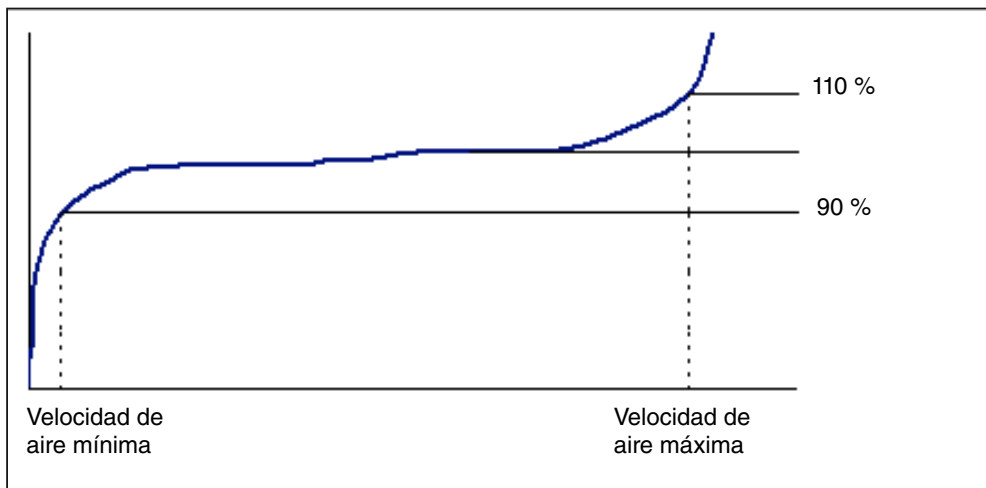
Se exponen al menos seis muestreadores durante 4 horas, a cada velocidad ensayada.

Para agentes químicos con valor límite de exposición corta el tiempo de exposición será de 15 minutos.

Se generan atmósferas de ensayo a una concentración de 1 VLA, humedad relativa de (50 ± 5) %, temperatura de (20 ± 2) °C y velocidades del aire en el intervalo de 0,1 m/s a 1,5 m/s.

Se analizan las muestras. Para cada velocidad de aire ensayada se calcula la concentración media de las réplicas en mg/m³ y se representa en un gráfico en función de la velocidad del aire. Se establece el intervalo de velocidad de ensayo de acuerdo con el requisito dado en 3.1. (véase la figura 1)

Figura 1



5.5 Ensayo de la influencia del tiempo de exposición

Se generan atmósferas de ensayo a una concentración de 1 VLA-ED, humedad relativa de $(50 \pm 5) \%$ y temperatura de $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Se exponen al menos seis muestreadores de acuerdo con el siguiente esquema:

Tiempo de exposición	0,5 h	4 h	6 h
Nº de muestreadores	6	6	6

Se analizan las muestras. Para cada tiempo de exposición se calcula la concentración de cada una de las muestras y se divide por la concentración de referencia de la atmósfera de ensayo para obtener la recuperación de cada muestra. Se calcula la recuperación media.

NOTA: Este ensayo puede realizarse conjuntamente con el descrito en el apartado 5.8.

5.6 Ensayo de la difusión reversa

Se exponen al menos 12 muestreadores en una atmósfera de ensayo generada a una concentración de 2 VLA-ED, humedad relativa de 80 % y temperatura de 20 °C. Al cabo de 30 minutos de exposición, se tapan seis muestreadores (serie 1) y los otros seis muestreadores (serie 2) se exponen durante 5,5 h en una atmósfera exenta de contaminante.

Se analizan las muestras. Se calcula la concentración de cada una de las muestras y se divide por la concentración de referencia de la atmósfera de ensayo. Se calcula la recuperación media de cada serie y la diferencia entre las recuperaciones medias, en %.

Se compara dicha diferencia con el requisito dado en 3.2, y, si no se cumple, se repite el ensayo con otro adsorbente que tenga mayor afinidad por el analito.

5.7 Determinación de la recuperación analítica

La recuperación analítica se determina, a cuatro dosis de exposición comprendidas entre:

- a) Para agentes químicos con VLA-ED, dosis comprendidas entre $(0,1 \text{ VLA-ED} \times Q_D \times 30 \text{ min})$ y $(2 \text{ VLA-ED} \times Q_D \times 360 \text{ min})$.
- b) Para agentes químicos con VLA-EC, dosis comprendidas entre $(0,5 \text{ VLA-EC} \times Q_D \times 15 \text{ min})$ y $(2 \text{ VLA-EC} \times Q_D \times 15 \text{ min})$.

Para cada dosis se añaden masas conocidas de analito al menos a seis muestreadores, utilizando una micropipeta o una jeringa. En caso de que sea necesario, se diluyen los analitos en un disolvente que no interfiera.

Se analizan las muestras y se calcula la recuperación analítica dividiendo la masa recuperada por la masa aplicada.

Para cada dosis de exposición se calcula la recuperación analítica media y el coeficiente de variación de las muestras replicadas. Se compara con el requisito dado en 3.4, y si no se cumple se repite el ensayo cambiando de adsorbente o modificando las condiciones de desorción.

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

5.8 Ensayo de la influencia de la concentración de exposición

Se generan atmósferas de ensayo a concentraciones de 0,1 VLA-ED, 0,5 VLA-ED, 1 VLA-ED y 2 VLA-ED, humedad relativa de $(50 \pm 5) \%$ y temperatura de $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Por cada concentración generada se exponen al menos seis muestreadores durante 4 horas.

Para agentes químicos con valor límite de exposición corta las concentraciones serán de 0,5 VLA-EC, 1 VLA-EC y 2 VLA-EC y el tiempo de exposición será menor o igual a 15 minutos.

Se analizan las muestras. Se calcula la concentración del agente químico correspondiente a cada muestra y se divide por la concentración de referencia de la atmósfera de ensayo para obtener la recuperación de cada muestra.

Para cada nivel de concentración ensayado, se calcula la recuperación media y el coeficiente de variación de las muestras replicadas.

Asimismo, se calcula la recuperación media de todos los niveles de concentración ensayados, el coeficiente de variación de todas las muestras y el coeficiente de variación de las recuperaciones medias.

5.9 Ensayo de la influencia de la humedad de la atmósfera

Se generan atmósferas a concentraciones de 0,1 VLA-ED y 2 VLA-ED, humedades relativas de (20 ± 5) % y (80 ± 5) % y temperatura de (20 ± 2) °C. Por cada combinación de humedad y concentración se exponen al menos seis muestreadores durante 4 horas, de acuerdo con el siguiente esquema:

Humedad relativa %	Concentración	
	0,1 VLA-ED	2 VLA-ED
20 ± 5	6	6
80 ± 5	6	6

Para agentes químicos con valor límite de exposición corta las concentraciones serán de 0,5 VLA-EC y 2 VLA-EC y el tiempo de exposición será menor o igual a 15 minutos.

Se analizan las muestras. Se calcula la concentración del agente químico correspondiente a cada muestra y se divide por la concentración de referencia de la atmósfera de ensayo para obtener la recuperación de cada muestra.

Para cada combinación de exposición se calcula la recuperación media, y las diferencias entre las recuperaciones medias a las humedades relativas de 20 % y 80 %.

NOTA: Los valores de humedad relativa ensayados son orientativos. Si se conoce que los muestreadores se van a emplear en un rango más amplio o más restringido, dichos valores se pueden ajustar de acuerdo con ello.

5.10 Ensayo de estabilidad y conservación de las muestras

Se generan atmósferas de ensayo a concentraciones de 0,1 VLA-ED y 2 VLA-ED, humedad relativa de (80 ± 5) %

y temperatura de (20 ± 2) °C. Por cada concentración ensayada se exponen dos series de seis muestreadores durante 4 horas cada serie.

Las muestras se analizan de acuerdo con el esquema de tiempos indicado en la siguiente tabla:

	0,1 VL-ED	2 VLA-ED
Inmediato	6	6
15 días (Tª ambiente)	6	6

Para agentes químicos con valor límite de exposición corta las concentraciones serán de 0,5 VLA-EC y 2 VLA-EC y el tiempo de exposición será menor o igual a 15 minutos.

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

Se compara dicha diferencia con el requisito dado en 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 realizarse conjuntamente con el descrito en el apartado 5.9.

5.11 Ensayo de la influencia de la temperatura de la atmósfera

Se generan atmósferas a una concentración de 2 VLA, humedad relativa de (50 ± 5) % y temperaturas de (15 ± 2) °C y (30 ± 2) °C. Por cada temperatura ensayada se exponen al menos seis muestreadores durante 4 horas.

Para agentes químicos con valor límite de exposición corta el tiempo de exposición será menor o igual a 15 minutos

Se analizan las muestras. Se calcula la concentración del agente químico correspondiente a cada muestra y se divide por la concentración de referencia de la atmósfera de ensayo para obtener la recuperación de cada muestra.

Para cada temperatura ensayada se calcula la recuperación media, y la diferencia entre las recuperaciones medias a las temperaturas de 15 °C y 30 °C.

NOTA: Los valores de temperatura se dan como una guía. Si se conoce que los muestreadores se van a emplear en un rango más amplio o más restringido, dichos valores se pueden ajustar de acuerdo con ello.

6 INCERTIDUMBRE DE MEDIDA

A partir de la información obtenida de los apartados, 5.5, 5.6, 5.8, 5.9, 5.10 y 5.11 se estiman las componen-

tes de la incertidumbre correspondientes siguiendo las indicaciones del anexo A. La incertidumbre de medida se obtiene combinando las componentes anteriores con las componentes no aleatorias asociadas a: tiempo de muestreo, corrección de la recuperación analítica, preparación de la muestra, patrones de calibración analíticos, función de calibración y deriva instrumental, calculadas de acuerdo con lo establecido en el documento Criterios y Recomendaciones CR-07 (8.5).

6.1 Cálculo de la incertidumbre típica combinada

Se calcula la incertidumbre típica combinada, expresada en porcentaje, por medio de la ecuación (2):

$$u_c = \sqrt{(u_{Qd}^2 + u_{DR}^2 + u_{tE}^2 + u_T^2 + u_{HR}^2 + u_{Alm}^2 + u_{Con}^2) + (u_{tm}^2 + u_{RA}^2 + u_{otras}^2)} \quad (2)$$

siendo:

u_{Qd} la incertidumbre relativa asociada al caudal de difusión,

u_{DR} la incertidumbre relativa asociada al efecto de la difusión reversa,

u_{tE} la incertidumbre relativa asociada al efecto del tiempo de exposición,

u_T la incertidumbre relativa asociada al efecto de la temperatura,

u_{HR} la incertidumbre relativa asociada al efecto de la humedad relativa,

u_{Alm} la incertidumbre relativa asociada al efecto del almacenamiento,

u_{Con} la incertidumbre relativa asociada al efecto de la concentración,

u_{tm} la incertidumbre relativa asociada al tiempo de muestreo,

u_{RA} la incertidumbre relativa asociada a la recuperación analítica,

u_{otras} las incertidumbres relativas asociadas a la preparación de la muestra, patrones de calibración etc.

6.2 Cálculo de la incertidumbre expandida

Se calcula la incertidumbre expandida del método de medida, U, utilizando como factor de cobertura un valor de k = 2, por medio de la ecuación (3).

$$U = 2 \times u_c \quad (3)$$

7 INFORME DE VALIDACIÓN

El informe de la validación deberá incluir un anexo que contendrá al menos la siguiente información:

- a) una referencia a este protocolo.
- b) la identificación completa de la atmósfera de ensayo.
- c) los resultados de validación obtenidos.
- d) los valores de las componentes de la incertidumbre.

8 BIBLIOGRAFÍA

8.1 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.**

8.2 UNE-EN 482. **Atmósferas en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los métodos para la medición de agentes químicos.**

8.3 UNE-EN 1076. **Exposición en el lugar de trabajo. Procedimientos de medida de gases y vapores que utilizan muestreadores por aspiración. Requisitos y métodos de ensayo.**

8.4 UNE-EN 1540. **Exposición en el lugar de trabajo. Terminología.**

8.5 CR-07/2011. **Determinación de la incertidumbre de medida de Agentes Químicos. Incertidumbre de medida de gases y vapores. Parte 2 - Muestreo por difusión y desorción térmica.** Criterios y Recomendaciones. INSHT.

8.6 ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). 1993. [Versión en español: Centro Español de Metrología. **Guía para la expresión de la incertidumbre de medida.** 2000].

8.7 EURACHEM/CITAC Guide CG 4. **Quantifying uncertainty in analytical measurement (QUAM).** 2000.

8.8 Nordtest, **Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories,** Edición 2, Nordtest Technical Report No 537, Febrero 2004.

8.9 CEN Project BC/CEN/ENTR/000/2002-16 - **Analytical Methods for Chemical Agents – Final Report.** Brussels. CEN, 2005.

ANEXO A

Estimación de las componentes de la incertidumbre a partir de la información de validación

A.1 Incertidumbre asociada al caudal de difusión (u_{Qd})

La incertidumbre asociada al caudal de difusión se estima a partir de los resultados obtenidos en el ensayo descrito en 5.3 de acuerdo con la siguiente ecuación (A.1):

$$u_{Qd} = \frac{CV_{Qd}}{\sqrt{n}} \quad (A.1)$$

siendo:

- u_{Qd} la incertidumbre asociada al caudal de difusión, en porcentaje,
- CV_{Qd} el coeficiente de variación de los muestreadores replicados, en porcentaje,
- n el número de réplicas.

A.2 Incertidumbre asociada a la difusión reversa (u_{DR})

La incertidumbre asociada a la difusión reversa se estima a partir de los resultados obtenidos en el ensayo descrito en el apartado 5.6 de acuerdo con la siguiente ecuación (A.2):

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

donde:

$|\Delta_{DR}|$ es el valor absoluto de la diferencia entre las recuperaciones medias de los resultados de cada serie.

A.3 Incertidumbre asociada al efecto del tiempo de exposición (u_{tE})

La incertidumbre asociada al efecto del tiempo de exposición se estima a partir de los resultados obtenidos en el ensayo descrito en el apartado 5.5 de acuerdo con la siguiente ecuación (A.3):

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

donde:

$|\Delta_{tE}|$ es el valor absoluto, de la diferencia entre las recuperaciones medias de muestras replicadas expuestas en la atmósfera de ensayo durante los tiempos de exposición máximo y mínimo ensayados.

A.4 Incertidumbre asociada a la influencia de la temperatura (u_T)

La incertidumbre asociada al efecto de la temperatura se estima a partir de los resultados obtenidos en el ensayo descrito en el apartado 5.11 de acuerdo con la expresión (A.4):

$$u_T = \frac{|\Delta_T|}{\sqrt{3}} \quad (A.4)$$

siendo:

$|\Delta_T|$ el valor absoluto de la diferencia entre las recuperaciones medias obtenidas en el ensayo a las temperaturas de 15 °C y 30 °C.

A.5 Incertidumbre asociada a la influencia de la humedad (u_{HR})

La incertidumbre asociada al efecto de la humedad se estima a partir de los resultados obtenidos en el ensayo descrito en el apartado 5.9 de acuerdo con la expresión (A.5):

$$u_{HR} = \frac{|\Delta_{HR}|}{\sqrt{3}} \quad (A.5)$$

siendo:

$|\Delta_{HR}|$ el valor absoluto de la mayor de las diferencias entre las recuperaciones medias obtenidas en el ensayo a las humedades relativas de 20 % y 80 %.

A.6 Incertidumbre asociada al transporte y almacenamiento ($u_{Alm.}$)

La componente de la incertidumbre asociada al transporte y almacenamiento de la muestra se estima a partir de los resultados obtenidos en el ensayo descrito en el apartado 5.10 de acuerdo con la ecuación (A.6):

$$u_{Alm.} = \frac{|\Delta_{Alm.}|}{\sqrt{3}} \quad (A.6)$$

donde

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

A.7 Incertidumbre asociada al efecto de la concentración ($u_{Con.}$)

El sesgo y la precisión del método de medida se estima a partir de los resultados obtenidos en el ensayo descrito en el apartado 5.8 corregidos con la recuperación analítica.

Sesgo del método

La incertidumbre típica relativa asociada al sesgo del método viene dada por la ecuación (A.7):

$$u_s = \sqrt{\left(\frac{100 - R_{media}^2}{K}\right) + \frac{CV_{réplicas}^2}{n} + u_{CR}^2} \quad (A.7)$$

siendo:

- R_{media} la recuperación media de todas las muestras, en %,
- K el factor de cobertura utilizado en el cálculo de la incertidumbre expandida,
- $CV_{réplicas}$ el coeficiente de variación de todas las muestras, en %,
- n el número de muestras,
- u_{CR} la incertidumbre típica relativa de la concentración de referencia, en %.

Para un sistema dinámico, se asume que la incertidumbre asociada a la concentración de referencia es 1,7 % (8.9).

Incluso cuando el sesgo del método sea cero, debe estimarse y tratarse como una componente de incertidumbre.

Precisión del método

La incertidumbre típica relativa asociada a la precisión del método viene dada por la ecuación (A.8):

$$u_{pm} = \sqrt{CV_m^2 + 1 - \frac{1}{n} CV_c^2} \quad (A.8)$$

siendo:

- CV_m el coeficiente de variación de las recuperaciones medias, en %,
- n el número de muestras replicadas, ecuación (A.9),
- CV_c el coeficiente de variación combinado de las muestras, en %, ecuación (A.9).

Para números desiguales de muestras replicadas n se puede estimar utilizando la ecuación (A.9)

$$n = \frac{N^2 - \sum_{j=1}^j n_j^2}{(j-1)N} \text{ con } N = \sum_{j=1}^j n_j \quad (\text{A.9})$$

donde:

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

J es el número de niveles de concentración ensayados,

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 ecuación (A.10):

$$CV_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) CV_1^2 + (n_2 - 1) CV_2^2 + (n_3 - 1) CV_3^2 + (n_4 - 1) CV_4^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + (n_3 - 1) + (n_4 - 1)}} \quad (\text{A.10})$$

$CV_1 \dots CV_4$ son los coeficientes de variación a las concentraciones ensayadas,

$n_1 \dots n_4$ son los números de muestras replicadas a cada concentración de ensayo.

Cálculo de la incertidumbre asociada al efecto de la concentración

La incertidumbre típica asociada al efecto de la concentración se calcula a partir de la combinación de las componentes del sesgo y precisión del método de acuerdo con la ecuación (A.11):

$$u_{\text{con.}} = \sqrt{u_{\text{sesgo-método}}^2 + u_{\text{precisión-método}}^2} \quad (\text{A.11})$$



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO