

DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDIDA DE AGENTES QUÍMICOS

Incertidumbre de medida de gases y vapores Parte 1 - Muestreo activo y desorción con disolvente

CR-06/2009



MINISTERIO
DE TRABAJO
E INMIGRACIÓN



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO

Autoras:

Begoña Uribe Ortega
Natividad Montes Beneitez
M^a José Quintana San José

Dirección y coordinación de la colección:

M^a José Quintana San José
Departamento de Contaminantes y Toxicología – Centro Nacional de Verificación de Maquinaria
Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo

Edita:

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

NIPO: 792-10-029-1

DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDIDA DE AGENTES QUÍMICOS

Incertidumbre de medida de gases y vapores

Parte 1 - Muestreo activo y desorción con disolvente

0 INTRODUCCIÓN

Los métodos de medida de agentes químicos tienen que proporcionar resultados fiables y válidos para que puedan ser utilizados en la evaluación de la exposición y permitan la toma de decisiones correctas en la gestión del riesgo por exposición a agentes químicos. La confianza sobre los resultados de medida exigida en el artículo 5.2 del Real Decreto 39/1997, de 17 de enero, por el que se aprueba el Reglamento de los Servicios de Prevención, requiere la evaluación cuantitativa de su calidad que, a su vez, necesita la evaluación de la incertidumbre de medida. El destinatario de los resultados necesita la incertidumbre junto con el resultado para tomar decisiones correctas en la comparación con los valores límite de exposición a agentes químicos. El emisor de los mismos la necesita para conocer la calidad de sus propias medidas y mejorar respecto a la calidad requerida.

En el documento CR-05/2009 se tratan los aspectos generales de la determinación de la incertidumbre de medida orientados a la utilización de la información de los ensayos de validación de los métodos de toma de muestra y análisis.

En este documento se recomienda un procedimiento para el cálculo de la incertidumbre de medida de gases o vapores, aplicable al caso de muestreo activo, desorción con disolvente y análisis por cromatografía de gases o cromatografía líquida. La metodología que se propone hace uso de la información que se obtiene durante la validación del método así como de la que se genera en el laboratorio en su aplicación.

En el anexo de este documento se recoge un ejemplo numérico detallado del cálculo de la incertidumbre.

Las definiciones recogidas en el CR-05/2009 son de aplicación en este documento.

1 IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE

Tal y como se indica en el documento CR-05, el procedimiento para la determinación de la incertidumbre implica en primer lugar definir de forma precisa el mensurando (magnitud a medir), para poder identificar todas las fuentes que contribuirán de forma significativa a la incertidumbre de medida.

En el campo de la higiene industrial la magnitud a medir es la *concentración del agente químico en aire, expresado en unidades del valor límite ambiental*.

La concentración del agente químico no se mide directamente, sino que se calcula como el cociente entre la masa del agente químico retenida en el soporte de captación, m_s , y el volumen de aire muestreado, V_m , de acuerdo con la ecuación (1):

$$C_{\text{aire}} = \frac{m_s}{V_m} \quad (1)$$

La cantidad de agente químico retenida, m_s , se calcula según la ecuación (2):

$$m_s = \frac{C_s}{RA} \times v_d \quad (2)$$

Siendo:

c_s la concentración de agente químico analizada en la disolución de desorción,

RA la recuperación analítica,

v_d el volumen de disolución de desorción.

Del estudio crítico de todas las etapas del método de medida se identifican, además, otros factores de influencia $f_{\text{influencia}}$, como son la eficacia de muestreo, $f(\text{EM})$, la temperatura a la que se realiza la toma de muestra, $f(\text{T})$, la humedad del aire, $f(\text{HR})$, y la concentración del agente químico en el aire, $f(\text{conc})$, que pueden afectar a la retención del contaminante en el soporte de muestreo.

Otra de las fuentes de incertidumbre a tener en cuenta es el almacenamiento, $f(\text{alm})$, ya que las condiciones de almacenamiento de la muestra afectan a la pérdida de masa que puede producirse durante el mismo.

Por lo tanto, una definición más precisa del mensurando sería la indicada en la ecuación (3):

$$C_{\text{aire}} = \frac{m_s}{V_m} \cdot f_{\text{influencia}} = \frac{(c_s \cdot v_d / RA)}{V_m} \cdot f(\text{EM}) \cdot f(\text{conc}) \cdot f(\text{T}) \cdot f(\text{HR}) \cdot f(\text{alm}) \quad (3)$$

Esta ecuación representa la función que relaciona la magnitud a medir, concentración del agente químico en aire, con las magnitudes de entrada de las que depende y que deben por tanto tenerse en cuenta para estimar la incertidumbre del resultado de medida.

Para facilitar la identificación de las fuentes de incertidumbre que afectan a la medida de la concentración del agente químico en aire, así como para eliminar duplicaciones, es recomendable la utilización de un diagrama causa-efecto (Figura 1).

2 CUANTIFICACIÓN DE LAS COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE

Las componentes de la incertidumbre se pueden cuantificar a partir de la información obtenida en la validación del método de toma de muestra y análisis (MTA), y de la información obtenida en la aplicación del mismo por parte del usuario.

Cualquiera que sea el agente químico o la técnica utilizada para el tratamiento y análisis de la muestra, las componentes de la incertidumbre de medida de la concentración ambiental son las asociadas al volumen de aire muestreado, a la determinación de la masa de contaminante presente en la muestra y a los factores de influencia estudiados en la validación del MTA. Según se indica en el CR-05, las componentes que el usuario tiene que calcular son las relativas al volumen de muestreo, la variabilidad analítica y la recuperación analítica.

Es responsabilidad de la persona que realiza la toma de muestra asegurarse de que las condiciones en las que se va a realizar el muestreo están incluidas en el ámbito de aplicación del método. Asimismo, es su responsabilidad enviar las muestras al laboratorio a la mayor brevedad posible cumpliendo con las indicaciones del mismo.

Es responsabilidad de la persona que realiza el análisis asegurarse de que las muestras se conservan y se analizan en las condiciones y tiempos indicados en el método.

2.1 Componentes de incertidumbre asociadas al volumen de aire muestreado, V_m

De acuerdo con el procedimiento descrito en el CR-04, la incertidumbre relativa asociada al volumen de aire muestreado se puede calcular por combinación de las incertidumbres relativas asociadas al medidor del caudal, u_{medidor} , a la variabilidad de las lecturas del caudal, u_{lecturas} , a la estabilidad del caudal, $u_{\text{estabilidad}}$, y al tiempo de muestreo, u_{tm} , de acuerdo con la ecuación (4):

$$u_{V_m} = \sqrt{u_{\text{medidor}}^2 + u_{\text{lecturas}}^2 + u_{\text{estabilidad}}^2 + u_{\text{tm}}^2} \quad (4)$$

2.2 Componentes de incertidumbre asociadas a la determinación de la masa de agente químico, m_s

La masa de agente químico se determina de acuerdo con la ecuación (2). La componente de incertidumbre relativa asociada a la determinación de la masa de agente químico se calcula combinando la incertidumbre relativa de cada uno de los términos de dicha expresión de acuerdo con la ecuación (5):

$$u_{m_s} = \sqrt{u_{C_s}^2 + u_{v_d}^2 + u_{RA}^2} \quad (5)$$

Siendo:

- u_{C_s} la incertidumbre, en %, asociada a la concentración del analito en la disolución de desorción,
- u_{v_d} la incertidumbre, en %, asociada a la preparación de la muestra,
- u_{RA} la incertidumbre, en %, asociada a la recuperación analítica.

2.2.1 Incertidumbre asociada a la concentración del analito en la disolución de desorción, u_{C_s}

La concentración del analito en la disolución de desorción se determina por interpolación de la intensidad de la señal obtenida en la curva de calibración. Las principales fuentes de incertidumbre en la determinación de la intensidad de la señal son las correspondientes a los patrones de calibración, al ajuste de la función de calibración y a la deriva instrumental.

La incertidumbre relativa asociada a la determinación de la concentración de analito en la disolución de desorción se puede obtener por combinación de las incertidumbres relativas asociadas a dichas fuentes y a la precisión analítica, de acuerdo con la ecuación (6).

$$u_{c_s} = \sqrt{u_{\text{patrones - calib}}^2 + u_{\text{deriva - equipo}}^2 + u_{\text{función - calib}}^2 + u_{\text{precisión - analítica}}^2} \quad (6)$$

Los términos de la segunda parte de la ecuación se calculan como se indica a continuación:

- *Incertidumbre de los patrones de calibración, $u_{\text{patrones - calib}}$*

La incertidumbre asociada a los patrones de calibración se puede calcular a partir de la información del reactivo empleado y de la cantidad adicionada, de acuerdo con la ecuación (7):

$$u_{\text{patrones - calib}} = \sqrt{u_{\text{reactivo}}^2 + u_{\text{cantidad - adicionada}}^2} \quad (7)$$

Incertidumbre del reactivo, u_{reactivo} : por ejemplo, si el reactivo empleado como patrón en la curva de calibración es un material certificado, la incertidumbre del mismo se obtiene del certificado. Así, si la indicación del fabricante es que la pureza es igual a 99%, la incertidumbre se calcularía como (100-99)%, y si es mayor del 99%, se calcularía como (100- 99)% / $\sqrt{12}$.

Incertidumbre de la cantidad adicionada, $u_{\text{cantidad - adicionada}}$: la incertidumbre asociada a la cantidad adicionada, en %, se calcula a partir de la información disponible del equipo (balanza o material volumétrico) empleado. Por ejemplo, si la masa se determina gravimétricamente, la incertidumbre se estima a partir de la incertidumbre de uso de la balanza, y si la cantidad adicionada se determina por volumen, la incertidumbre se estima a partir del sesgo y precisión del material volumétrico empleado.

- *Incertidumbre asociada a la función de calibración, $u_{\text{función - calib}}$*

La incertidumbre asociada a la función de calibración, en %, puede estimarse a partir de los residuales de la función de calibración ajustada por mínimos cuadrados, de acuerdo con la ecuación (8):

$$u_{\text{función - calib}} = \left(\frac{s(y)/b}{c_s} \right) \times 100 \quad (8)$$

siendo:

$s(y)$ error típico de la estimación,

b la pendiente de la recta de calibración,

c_s la concentración de analito en la disolución de desorción.

- *Incertidumbre asociada a la deriva del equipo, $u_{\text{deriva - equipo}}$*

La incertidumbre asociada a la deriva del equipo, en %, puede estimarse a partir de las diferencias relativas en las respuestas de dos calibraciones consecutivas, mediante la ecuación (9):

$$u_{\text{deriva - equipo}} = \frac{1}{\sqrt{12}} \times \left[\frac{(r_n - r_{n-1})}{\left(\frac{r_n + r_{n-1}}{2} \right)} \right] \times 100 \quad (9)$$

siendo:

r_n la respuesta del detector, en la calibración n , para un patrón de calibración de una concentración próxima a la del analito,

r_{n-1} la respuesta del detector, en la calibración anterior, para el mismo patrón.

- **Incertidumbre asociada a la precisión analítica, $u_{\text{precisión - analítica}}$**

La incertidumbre asociada a la precisión analítica se puede estimar utilizando datos de:

Repetibilidad (r), obtenidos a partir del análisis de los patrones de calibración en condiciones de repetibilidad o de los resultados del análisis de muestras adicionadas, como las empleadas para estimar la recuperación analítica. Cuando se utilizan muestras adicionadas, la incertidumbre asociada con la preparación de la muestra está incluida en la precisión analítica.

Reproducibilidad (R), utilizando los datos obtenidos a partir del análisis de muestras o soluciones estables de control de calidad. Dependiendo del tipo de muestras utilizadas en el control, la incertidumbre asociada a la preparación de la muestra deberá o no ser tenida en cuenta.

NOTA: Los blancos de muestreo se analizan de forma similar a las muestras, utilizando una curva de calibración adecuada. Si la concentración encontrada en los blancos de muestreo es significativa y necesita ser tenida en cuenta como corrección, la incertidumbre del blanco se puede calcular de forma similar a la descrita en este apartado.

2.2.2 Incertidumbre asociada a la preparación de la muestra, u_{v_d}

Si la precisión analítica se ha calculado utilizando muestras adicionadas, la incertidumbre asociada a la preparación de la muestra ya está incluida en la precisión analítica.

En caso contrario, se puede estimar a partir de las especificaciones del material volumétrico utilizado, de acuerdo con la ecuación (10):

$$u_{v_d} = \sqrt{u_{\text{sesgo - pipeta}}^2 + u_{\text{dispensación}}^2} \quad (10)$$

Los términos de la segunda parte de la ecuación se calculan como se indica a continuación:

- **Incertidumbre asociada al sesgo de la pipeta, $u_{\text{sesgo - pipeta}}$** . El sesgo de la pipeta está asociado a la clase del material volumétrico, y generalmente especificado como un intervalo (1 ml \pm 0,007 ml). Asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre relativa asociada al sesgo, en %, se puede calcular como $u_{\text{sesgo - pipeta}} = 0,7/\sqrt{3}$

- **Incertidumbre asociada a la dispensación de la disolución de desorción, $u_{\text{dispensación}}$** : la incertidumbre relativa, en %, se puede obtener a partir del coeficiente de variación obtenido de ensayos de variabilidad de la dispensación.

2.2.3 Incertidumbre asociada a la recuperación analítica, u_{RA}

La recuperación analítica se determina mediante la adición, al menos a seis muestreadores sin usar del mismo lote que el empleado en el muestreo, de una cantidad conocida del agente químico, m_{ref} , y se calcula como la relación entre la masa de analito analizada y la adicionada. De forma general, si el MTA indica que la recuperación analítica es constante en todo el intervalo de aplicación, se puede calcular ésta al nivel del valor límite y asumir dicho valor para todo el intervalo.

La incertidumbre asociada a la recuperación analítica se calcula de acuerdo con la ecuación (11):

$$u_{RA} = \sqrt{\frac{(CV_{RA})^2}{n} + u_{m-ref}^2} \quad (11)$$

Siendo:

CV_{RA} el coeficiente de variación de las muestras replicadas, en %,

n el número de muestras replicadas,

u_{m-ref} la incertidumbre asociada a la masa adicionada, en %.

Si el material volumétrico utilizado para desorber las muestras adicionadas es distinto que el utilizado en la preparación de la muestra real, será necesario incluir la incertidumbre asociada a dicho material en la ecuación (11).

La incertidumbre asociada con la masa adicionada, u_{m-ref} , se calcula de forma similar a la descrita en 2.2.1

2.3 Componentes de incertidumbre asociadas a los factores de influencia, $u_{factores}$

Las incertidumbres asociadas a los factores de influencia indicados en el apartado 1 se pueden obtener de la información de la validación incluida en el correspondiente método de toma de muestra y análisis (MTA), ya que la validación está diseñada para evaluar los efectos de estos factores y determinar tanto la recuperación como la precisión del mismo.

La validación implica la utilización de un sistema de generación de atmósferas controladas que permita variar la concentración del agente químico y las condiciones de temperatura y humedad. Asimismo, requiere tantas bombas de muestreo personal que cumplan la UNE-EN 1232 como muestras simultáneas se tomen de la atmósfera de ensayo, que serán como mínimo seis, y que los muestreadores utilizados en toda la validación pertenezcan al mismo lote.

Los ensayos llevados a cabo para la validación del método, en los intervalos considerados como típicos en los lugares de trabajo, son los siguientes:

- volumen de ruptura,
- efecto de la concentración del agente químico en aire en el intervalo de 1/10 VLA a 2 VLA,
- efecto de la humedad del aire en el intervalo de 20 % a 80 %,
- efecto de la temperatura en el intervalo de 15 °C a 30 °C, y
- almacenamiento y transporte hasta un máximo de 15 días.

Los resultados de estos ensayos proporcionan los intervalos de aplicación del MTA, la recuperación asociada a los factores de influencia (eficacia de muestreo, concentración, temperatura, humedad ambiental y almacenamiento de las muestras) y la precisión del mismo, para el caudal y tiempo de muestreo establecidos en el método.

Las componentes de la incertidumbre que se derivan directamente de los resultados de los ensayos de validación están indicadas en la última columna de la Tabla 1.

Enayo	Condiciones típicas de ensayo	Parámetros que se obtienen	Componentes de la incertidumbre
Volumen de ruptura	C = 2 VLA T = 20 °C HR = 80 %	Tiempo de ruptura (t_p): a partir del cual se establecen las condiciones de muestreo (caudal y tiempo) del MTA, empleadas en el resto de ensayos de validación.	u _{EM} = 0,00% (si no se exceden las condiciones de muestreo establecidas en el método).
Efecto de la concentración	C _{ref} = 1/10, 1/2, 1 y 2 VLA-ED, C _{ref} = 1/2, 1 y 2 VLA-EC T = 20 °C HR = 50 %	Sesgo del método (B): diferencia media de la cantidad recuperada con la esperada en %. Coefficiente de variación del sesgo, (CV_B), para el total de muestras ensayadas (N). Media cuadrática de los coeficientes de variación (CV_{promediado}). Coefficiente de variación de las medias (CV_{medias}).	$u_{\text{sesgo - método}} = \sqrt{\left(\frac{B}{k}\right)^2 + \frac{(CV_B)^2}{N} + (u_{C_{ref}})^2}$ $u_{\text{precisión - método}} = \sqrt{(CV_{\text{medias}})^2 + \left(1 - \frac{1}{n}\right) (CV_{\text{promediado}})^2}$
Efecto de la humedad	C _{ref} = 1/10 y 2 VLA-ED C _{ref} = 1/2 y 2 VLA-EC T = 20 °C HR = 20 % y 80 %	Efecto asociado a la humedad (Δ_{HR}): diferencia máxima entre las cantidades determinadas a las humedades relativas alta y baja.	$u_{HR} = \frac{ \Delta_{HR} }{\sqrt{3}}$
Efecto de la temperatura	C _{ref} = 2 VLA T = 15 °C y 30 °C HR = 50 %	Efecto asociado a la temperatura (Δ_T): diferencia entre las cantidades determinadas a las temperaturas alta y baja.	$u_T = \frac{ \Delta_T }{\sqrt{3}}$
Efecto del almacenamiento y transporte	C _{ref} = 1/10 y 2 VLA-ED C _{ref} = 1/2 y 2 VLA-EC T = 20 °C HR = 80 %	Efecto asociado al almacenamiento (Δ_{Aim}): diferencia máxima entre las cantidades determinadas antes y después del periodo de almacenamiento.	$u_{Aim} = \frac{ \Delta_{Aim} }{\sqrt{3}}$

VLA: Valor límite ambiental, ED: exposición diaria, EC: exposición corta

C: Concentración del agente químico en la atmósfera de ensayo

T: Temperatura del aire

HR: Humedad relativa del aire

n: número de muestras por ensayo.

k: Factor de cobertura

Tabla 1. Componentes de la incertidumbre derivadas de los ensayos de validación

3 COMBINACIÓN DE LAS COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE

La función que relaciona la magnitud a medir, concentración del agente químico en aire, con las magnitudes de entrada de las que depende, representada por la ecuación (3), implica únicamente multiplicaciones y divisiones, por lo que el cálculo de la incertidumbre típica combinada se puede simplificar según lo indicado en 1.3.4 del CR-05, utilizando las incertidumbres típicas relativas.

Teniendo en cuenta la ley de propagación de la incertidumbre, la incertidumbre combinada relativa se calcula como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las componentes de incertidumbre, de acuerdo con la ecuación (12):

$$u_{c, \text{conc}} = \sqrt{u_{V_m}^2 + u_{c_s}^2 + u_{v_d}^2 + u_{R_A}^2 + u_{E_M}^2 + u_{\text{sesgo - método}}^2 + u_T^2 + u_{H_R}^2 + u_{A_{l_m}}^2 + u_{\text{precisión - método}}^2} \quad (12)$$

Siendo:

u_{V_m}	la incertidumbre relativa asociada al volumen de muestreo,
u_{c_s}	la incertidumbre relativa asociada a la concentración en la disolución de desorción,
u_{v_d}	la incertidumbre relativa asociada a la preparación de la muestra,
u_{R_A}	la incertidumbre relativa asociada a la recuperación analítica,
u_{E_M}	la incertidumbre relativa asociada a la eficacia de muestreo,
$u_{\text{sesgo - método}}$	la incertidumbre relativa asociada al sesgo del método,
u_T	la incertidumbre relativa asociada a la temperatura de muestreo,
u_{H_R}	la incertidumbre relativa asociada a la humedad del aire durante el muestreo,
$u_{A_{l_m}}$	la incertidumbre relativa asociada al almacenamiento de la muestra,
$u_{\text{precisión - método}}$	la incertidumbre relativa asociada a la precisión del método.

4 INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

La incertidumbre expandida, U , se calcula multiplicando la incertidumbre típica combinada por factor de cobertura, k , de acuerdo con la ecuación (13):

$$U = k \times u_{c, \text{conc.}} \quad (13)$$

Se recomienda utilizar un valor de $k=2$ para el factor de cobertura, que proporciona un nivel de confianza de aproximadamente el 95 %.

5 EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Se recomienda que la concentración del agente químico en aire se indique junto con su incertidumbre expandida, U , obtenida en el apartado anterior, como:

$$C \text{ (mg/m}^3\text{)} \pm U \text{ (%) (k = 2)}$$

Conviene indicar el procedimiento utilizado para calcular la incertidumbre expandida y el factor de cobertura.

El valor numérico de la incertidumbre debe expresarse, como máximo, con dos cifras significativas. El valor numérico de la concentración del agente químico en el aire debe redondearse a la menor cifra significativa de la incertidumbre expandida en valor absoluto.

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

Legislación

- 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 nº 104 de 01/05/2001.
- Real Decreto 39/1997, de 17 de enero, por el que se aprueba el Reglamento de los Servicios de Prevención BOE nº 27, de 31/01/1997.

Normas

- UNE-EN 482:2007 Atmósferas en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos para la medición de agentes químicos.
- UNE-EN 1076 Atmósferas en el lugar de trabajo. Tubos adsorbentes para la determinación de gases y vapores. Requisitos y métodos de ensayo.
- UNE-EN 1232:1997 Atmósferas en el lugar de trabajo. Bombas para el muestreo personal de los agentes químicos. Requisitos y métodos de ensayo.

Publicaciones del INSHT (www.insht.es)

- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. *Métodos de Toma de Muestra y Análisis*. INSHT. Colección 1987 - 2009.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. *Límites de exposición profesional para agentes químicos en España*. INSHT. 2009.
- Uribe, B. y Quintana, M.J. Criterios y Recomendaciones. *Bombas de muestreo personal para agentes químicos*. CR-01/2006. INSHT. 2007.
- Uribe, B. y Quintana, M.J. Criterios y Recomendaciones. *Determinación de la incertidumbre de medida de agente. Incertidumbre del volumen de aire muestreado*. CR-04/2008. INSHT. 2008.
- Quintana, M.J., Uribe, B. y Montes, N. Criterios y Recomendaciones. *Determinación de la incertidumbre de medida de agente. Aspectos generales*. CR-05/2009. (Pendiente de publicación).
- Uribe, B., Montes, N. y Quintana, M.J. *Determinación de la incertidumbre del volumen de aire muestreado mediante la utilización de una bomba de muestreo personal*. NTP-XXX. (Pendiente de publicación).

Otras publicaciones

- International Organization for Standardization (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].
- EURACHEM. "EURACHEM/CITAC Guide CG 4. Quantifying uncertainty in analytical measurement"(QUAM). 2000.
- Comité Europeo de Normalización (CEN). *Project BC/CEN/ENTR/000/2002-16—Analytical Methods for Chemical Agents—Final Report*. Brussels: CEN. 2005.
- Breuer, D., Quintana, M.J. y Howe, A. *Analytical Performance Criteria. Results of the EU Project Entitled "Analytical Methods for Chemical Agents" for the Evaluation of Methods for Analysis of Hazardous Substances in Workplace Air*. J. Occup. Environ. Hyg., 3:D126-D136. 2006.

ANEXO A

EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE FORMALDEHÍDO EN AIRE

En este anexo se muestra un ejemplo de estimación de la incertidumbre asociada a la determinación de la concentración de formaldehído en aire de una muestra tomada en un laboratorio de anatomía patológica, siguiendo las indicaciones dadas en el método de toma de muestra y análisis, MTA /MA-062/A08.

Información sobre el muestreo y análisis

Previo al muestreo, se comprobó que las condiciones ambientales del lugar de trabajo estaban incluidas en el ámbito de aplicación del MTA.

La toma de muestra personal se realizó en un puesto de tallaje de un laboratorio de anatomía patológica utilizando un tubo de gel de sílice impregnado con 2,4-dinitofenilhidrazina, comercializado por la firma SKC con referencia 226-119A, y una bomba de muestreo personal que cumple la norma UNE-EN 1232.

El muestreo se llevó a cabo a un caudal de 0,193 l/min durante 11 minutos (tiempo de duración de la tarea). El volumen de aire muestreado fue de 2,12 litros. Las condiciones ambientales durante el muestreo fueron: 54% de humedad relativa y 21 °C de temperatura.

Una vez finalizado el muestreo, se remitieron al laboratorio la muestra, el blanco de muestreo y seis tubos sin usar del mismo lote que los empleados en la toma de muestra, para el cálculo de la recuperación analítica.

El laboratorio realizó los análisis cuatro días después del muestreo de acuerdo con el método analítico interno implementado en sus instalaciones. La recuperación analítica fue calculada a partir de muestras adicionadas con 0,5 µg de formaldehído, siguiendo el procedimiento descrito en el MTA /MA-062/A08. La masa de formaldehído analizada y corregida, con el blanco y la recuperación analítica, fue de 0,33 µg.

El valor límite ambiental de exposición corta, VLA-EC, para el formaldehído es de 0,37 mg/m³. La concentración de formaldehído presente en el lugar de trabajo, calculada de acuerdo con la ecuación (1), fue:

$$C_{\text{formaldehído}} = 0,16 \text{ mg/m}^3$$

Cálculo de la incertidumbre asociada al volumen de aire muestreado

La incertidumbre asociada al volumen de aire muestreado, en %, se calculó de acuerdo con la ecuación (4). La tabla A.1 recoge los valores de las componentes de la incertidumbre relativa calculadas, así como los criterios normativos sobre los valores máximos admitidos por la normativa europea.

Fuente de incertidumbre	Criterio normativos (UNE-EN 1232)	Fuente de información	Incertidumbre (%)
Calibrador		Certificado de calibración	0,45
Deriva del calibrador		Historial de calibraciones	0,65
Medidas del caudal		Coefficiente de variación de las lecturas repetidas del caudal	0,03
Estabilidad del caudal	desviación máxima = 5 %	Ensayos de verificación de la bomba utilizada	1,35
Tiempo de muestreo	desviación máxima = 1 %	Estimada a partir de la máxima desviación según UNE-EN 1232 ($\Delta t = 1 \%$)	0,58
$U_{V_m} = \sqrt{0,45^2 + 0,65^2 + 0,03^2 + 1,35^2 + 0,58^2} = 1,67\%$			

Tabla A.1. Determinación de la incertidumbre asociada al volumen de aire muestreado

Cálculo de la incertidumbre asociada a la determinación de la masa de agente químico

La incertidumbre asociada a la determinación de masa del agente químico se calculó de acuerdo con la ecuación (5). Las tablas A.2, A.3 y A.4 recogen los valores de las componentes de la incertidumbre relativa calculadas y los criterios informativos sobre los valores máximos aceptados.

Fuente de incertidumbre	Criterios informativos	Fuente de información	Incertidumbre %
Patrones de calibración - Reactivo - Material volumétrico		Certificado del reactivo	3,00
		Resultados de verificaciones del material volumétrico empleado	1,35
Ajuste de la función de calibración	incertidumbre típica < 2 %	Residuales de la función de calibración	1,10
Deriva de la respuesta instrumental	incertidumbre típica < 5 %	Diferencia del mismo patrón en dos calibraciones consecutivas	0,57
Precisión analítica		Resultados de repetibilidad con muestras adicionadas	0,81
$U_{Cs} = \sqrt{3,00^2 + 1,35^2 + 1,10^2 + 0,57^2 + 0,81^2} = 3,61\%$			

Tabla A.2. Incertidumbre asociada a la concentración de la muestra en la disolución de desorción

Fuente de incertidumbre	Criterios informativos	Fuente de información	Incertidumbre %
Dispensación de la disolución de desorción		Incluida en la precisión analítica	0,00
$u_{vd} = 0,00\%$			

Tabla A.3. Incertidumbre asociada a la preparación de la muestra

Fuente de incertidumbre	Criterios informativos	Fuente de información	Incertidumbre %
Variabilidad del factor de corrección		Coeficiente de variación de 6 muestras adicionadas con 0,5 µg de formaldehído	2,01
Masa adicionada: - Pureza del reactivo - Material volumétrico		Proveedor del reactivo	5,00
		Resultados de verificación del material volumétrico	1,01
$U_{RA} = \sqrt{2,01^2 + 5,00^2 + 0,58^2} = 5,48\%$			

Tabla A.4. Incertidumbre asociada a la recuperación analítica

Cálculo de la incertidumbre asociada a los factores de influencia

Las componentes de la incertidumbre relativa asociadas a los factores de influencia se tomaron directamente de la información de validación del método de toma de muestra y análisis MTA/MA-062/A08 "Determinación de formaldehído en aire - método de captación en gel de sílice impregnado con 2,4-dinitrofenilhidracina / cromatografía líquida de alta resolución". La tabla A.5 recoge las componentes de la incertidumbre relativa asociadas a los factores de influencia.

Fuente de incertidumbre	Incertidumbre (%)	Observaciones
Eficacia de muestreo	0,00	Para un muestreo de 15 minutos a 0,2 l/min.
Sesgo del método	3,26	En un intervalo de 0,5 VLA-EC a 2 VLA-EC
Humedad	2,03	En un intervalo de humedad de 20% a 80%
Temperatura	4,54	En un intervalo de temperatura de 15 °C a 30 °C
Almacenamiento y transporte	3,59	Muestras estables durante 14 días almacenadas a temperatura ambiente
Precisión del Método	3,84	En un intervalo de 0,5 VLA-EC a 2 VLA-EC

Tabla A.5. Incertidumbre de los factores de influencia

La *incertidumbre típica combinada* asociada al resultado de la concentración de formaldehído en aire, se obtiene combinando las componentes de acuerdo con la ecuación (12):

$$U_{c, \text{conc}} = \sqrt{1,67^2 + 3,61^2 + 0,00^2 + 5,48^2 + 0,00^2 + 3,26^2 + 2,03^2 + 4,54^2 + 3,59^2 + 3,84^2} = 10,43\%$$

La *incertidumbre expandida*, para un nivel de confianza del 95%, se obtiene multiplicando la incertidumbre combinada por un factor de cobertura de $k=2$.

$$U = 20,86 \% (k=2)$$

El resultado de la concentración de formaldehído en aire se expresa de acuerdo con el apartado 5 como:

$$C_{\text{formaldehído}} = 0,16 \text{ mg/m}^3 \pm 21 \% (k=2)$$



MINISTERIO
DE TRABAJO
E INMIGRACIÓN



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO