

DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDIDA DE AGENTES QUÍMICOS

Incertidumbre de medida de gases y vapores Parte 2 - Muestreo por difusión y desorción térmica

CR-07/2011



MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



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: 272-12-017-0

DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDIDA DE AGENTES QUÍMICOS

Incertidumbre de medida de gases y vapores

Parte 2 - Muestreo por difusión y desorción térmica

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 por difusión, desorción térmica y análisis por cromatografía de gases. 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*, que de forma general se calcula como el cociente entre la masa del agente químico y el volumen de aire muestreado.

En el muestreo por difusión no es adecuado hablar de volumen de aire muestreado, ya que el aire realmente no se "muestra". En este caso, la concentración del agente químico se calcula de acuerdo con la ecuación (1):

$$C_{\text{aire}} = \frac{m_s}{Q_d \times t_m} \quad (1)$$

Siendo:

m_s la cantidad de agente químico retenida en la muestra, en mg,

Q_d el caudal de difusión, en m^3/min ,

t_m el tiempo de muestreo, en min.

El caudal de difusión puede identificarse con el caudal de aspiración para el cual un muestreo por aspiración, realizado durante el mismo período de tiempo, captaría la misma masa de contaminante que el muestreador por difusión.

La masa de agente químico retenida se calcula según la ecuación (2):

$$m_s = \frac{m}{RA} \quad (2)$$

Siendo:

m la cantidad de agente químico analizada en la muestra,

RA la recuperación analítica.

De forma general, en el análisis por desorción térmica, las condiciones analíticas se ajustan para que la recuperación analítica sea del 100 % y la calibración se realiza con muestreadores adicionados, por lo que tanto la recuperación analítica como la incertidumbre asociada a la misma están incluidas en la calibración y no es necesario tenerlas en cuenta.

Del estudio crítico de todas las etapas del método de medida se identifican, además de las variables de las ecuaciones anteriores, los factores de influencia $f_{\text{influencia}}$ que pueden afectar al caudal de difusión y por tanto a la masa del contaminante captada: difusión reversa $f(D_R)$, tiempo de exposición $f(t_E)$, temperatura a la que se realiza la toma de muestra $f(T)$, humedad del aire $f(HR)$, y concentración del agente químico en el aire $f(\text{conc})$.

Otra factor de influencia a tener en cuenta es el almacenamiento $f(\text{alm})$, ya que las condiciones de almacenamiento de la muestra pueden afectar a la masa por pérdidas o alteraciones que pueden producirse durante el mismo.

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

$$C_{\text{aire}} = \frac{m}{Q_d \times t_m} \cdot f_{\text{influencia}} = \frac{m}{Q_q \times t_m} \cdot f(D_R) \cdot f(t_E) \cdot f(\text{conc}) \cdot f(T) \cdot f(HR) \cdot f(\text{alm}) \quad (3)$$

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).

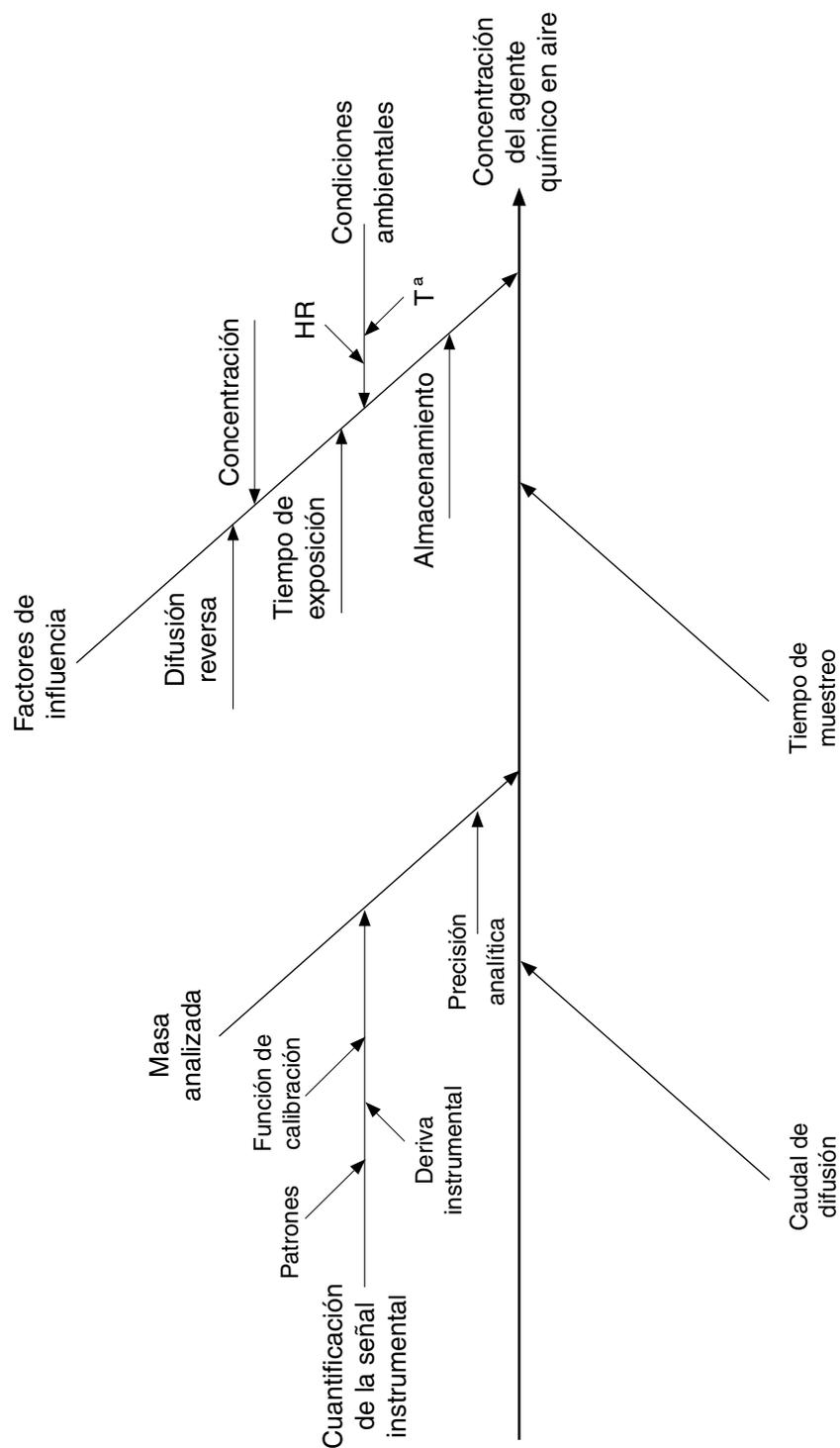


Figura 1. Fuentes de incertidumbre en la determinación de la concentración de un agente químico en aire

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 caudal de difusión, al tiempo de muestreo, 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 debería calcular son las relativas al tiempo de muestreo, a la variabilidad analítica y a 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 Componente de incertidumbre asociada al caudal de difusión, Q_d

La determinación del caudal de difusión necesita la utilización de un sistema de generación de atmósferas controladas, por lo que habitualmente el usuario no lo obtiene por sus propios medios.

El caudal de difusión y la incertidumbre asociada al mismo se pueden tomar directamente del MTA. También podría utilizarse el caudal de difusión dado por el fabricante, siendo necesario que incluya la incertidumbre asociada al mismo o la información necesaria para su estimación.

2.2 Componente de incertidumbre asociada al tiempo de muestreo, t_m

De forma general, el muestreo por difusión se recomienda para tiempos de muestreo superiores a 2 h, y la incertidumbre asociada al mismo puede considerarse despreciable.

Para muestreos inferiores a 2 h, la componente de la incertidumbre típica, en porcentaje, asociada al tiempo de muestro (u_t) se estima de acuerdo con la siguiente expresión (4):

$$u_t = \frac{t}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

Donde t es la resolución relativa de la lectura del tiempo de muestreo, en porcentaje.

2.3 Componentes de incertidumbre asociadas a la determinación de la masa de agente químico

La masa de agente químico analizada en la muestra 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, a la deriva instrumental y a la precisión analítica.

La incertidumbre relativa asociada a la masa de agente químico en la muestra se puede estimar de acuerdo con la ecuación (5).

$$u_{m_s} = \sqrt{u_{\text{patrones - calib}}^2 + u_{\text{deriva - equipo}}^2 + u_{\text{función - calib}}^2 + u_{\text{precisión - analítica}}^2} \quad (5)$$

Los términos de la segunda parte de la ecuación se calculan como se indica en los apartados siguientes.

2.3.1 Patrones de calibración, $u_{\text{patrones-calib}}$

La incertidumbre asociada a los patrones de calibración se puede calcular a partir de la pureza del reactivo empleado y de la cantidad adicionada, de acuerdo con la ecuación (6):

$$u_{\text{patrones-calib}} = \sqrt{u_{\text{pureza}}^2 + u_{\text{cantidad-adicionada}}^2} \quad (6)$$

Incertidumbre asociada a la pureza del reactivo, u_{pureza} : por ejemplo, si la pureza del reactivo empleado como patrón en la calibración 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 asociada a 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 volumétricamente, la incertidumbre se estima a partir del sesgo y precisión del material volumétrico empleado, de acuerdo con la ecuación (7):

$$u_{\text{cantidad-adicionada}} = \sqrt{u_{\text{sesgo-jeringa}}^2 + u_{\text{dispensación}}^2} \quad (7)$$

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

- *Incertidumbre asociada al sesgo de la jeringa, $u_{\text{sesgo-jeringa}}$:* por ejemplo, si la exactitud de la jeringa es ± 1 %, asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre relativa asociada al sesgo, en %, se puede calcular como $u_{\text{sesgo-pipeta}} = 1 / 3 \sqrt{3}$.

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

2.3.2 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):

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

siendo:

- $s(y)$ error típico de la estimación,
- b la pendiente de la recta de calibración,
- m la cantidad de analito en el patrón.

2.3.3 Deriva del equipo, $u_{\text{deriva-equipa}}$

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):

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

siendo:

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

2.3.4 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.

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.

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

Las componentes de incertidumbre 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).

La validación implica la utilización de un sistema de generación de atmósferas controladas que permita acomodar al menos seis muestreadores de ensayo, y variar los parámetros de influencia. Los ensayos llevados a cabo para la validación del método, en los intervalos considerados como típicos en los lugares de trabajo, son los siguientes:

- determinación del caudal de difusión,
- difusión reversa,
- efecto del tiempo de exposición,
- efecto de la concentración de exposición en el intervalo de 1/10 VLA a 2 VLA,
- efecto de la humedad relativa del aire en el intervalo de 20 % a 80 %,
- efecto de la temperatura del aire 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 y la precisión del mismo, para el caudal de difusión 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.

ENSAYO	CONDICIONES TÍPICAS DE ENSAYO	PARÁMETROS QUE SE OBTIENEN	COMPONENTE DE LA INCERTIDUMBRE
Caudal de difusión	<p>$C_{ref} = 1$ VLA Tiempo = 4 h T = 20 °C HR = 50 % Velocidad del aire = 0,5 m/s n = 6 muestras</p>	<p>Caudal de difusión (Q_d) Coefficiente de variación del caudal de difusión (CV_{Qd}), para n muestras replicadas.</p>	$U_{Qd} = \sqrt{\frac{(CV_{Qd})^2}{n}}$
Difusión reversa	<p>T = 20 °C HR = 80 % Velocidad del aire = 0,5 m/s Se exponen 2 series de, al menos 6 muestreadores cada una, a una concentración de 2 VL durante 30 min. Una serie se cierra y la otra se expone a aire limpio durante 7,5 h.</p>	<p>Sesgo asociado a la selección de un adsorbente no ideal (ΔDR), como la diferencia, en %, entre la masa media obtenida para ambas series.</p>	$U_{DR} = \frac{ \Delta DR }{\sqrt{3}}$
Tiempo de exposición	<p>$C_{ref} = 1$ VLA Tiempo = 0,5 h, 4 h, 8 h T = 20 °C HR = 50 % Velocidad del aire = superior a la mínima especificada n = 6 muestras por ensayo</p>	<p>Tiempo máximo de exposición (t_E), para no sobrepasar la capacidad del muestreador. Sesgo asociado al tiempo de exposición (Δt_E), como la diferencia entre las recuperaciones medias de muestras replicadas para un tiempo de 30 min y el máximo tiempo de exposición.</p>	$U_{tE} = \frac{ \Delta t_E }{\sqrt{3}}$
Efecto de la concentración	<p>$C_{ref} = 1/10, 1/2, 1$ y 2 VLA-ED Tiempo = 4 h T = 20 °C HR = 50 % Velocidad del aire = superior a la mínima especificada n = 6 muestras por ensayo</p>	<p>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}).</p>	$U_{sesgo - MTA} = \sqrt{\left(\frac{B}{k}\right)^2 + \frac{(CV_B)^2}{N} + (U_{C_{ref}})^2}$ $U_{precisión - MTA} = \sqrt{(CV_{medias})^2 + \left(1 - \frac{1}{n}\right)(CV_{promediado})^2}$

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

ENSAYO	CONDICIONES TÍPICAS DE ENSAYO	PARÁMETROS QUE SE OBTIENEN	COMPONENTE DE LA INCERTIDUMBRE
Efecto de la humedad	<p>$C_{ref} = 1/10$ y 2 VLA-ED Tiempo = 4 h T = 20 °C HR = 20 % y 80 % Velocidad del aire = superior a la mínima especificada n = 6 muestras por ensayo</p>	<p>Efecto asociado a la humedad (Δ_{HR}), diferencia máxima entre las cantidades determinadas a las humedades relativas alta y baja.</p>	$U_{HR} = \frac{ \Delta_{HR} }{\sqrt{3}}$
Efecto de la temperatura	<p>$C_{ref} = 2$ VLA Tiempo = 4 h T = 15 °C y 30 °C HR = 50 % Velocidad del aire = superior a la mínima especificada n = 6 muestras por ensayo</p>	<p>Efecto asociado a la temperatura (Δ_T), diferencia máxima entre las cantidades determinadas a las temperaturas alta y baja.</p>	$U_T = \frac{ \Delta_T }{\sqrt{3}}$
Efecto del almacenamiento y transporte	<p>$C_{ref} = 1/10$ y 2 VLA-ED Tiempo = 8 h T = 20 °C HR = 80 % Velocidad del aire = superior a la mínima especificada n = 6 muestras por ensayo</p>	<p>Efecto asociado al almacenamiento (Δ_{Alm}), diferencia máxima entre las cantidades determinadas antes y después del periodo de almacenamiento.</p>	$U_{Alm} = \frac{ \Delta_{Alm} }{\sqrt{3}}$
<p>VLA: Valor límite ambiental, ED: exposición diaria 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</p>			

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 (2), 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 (10):

$$u_{c, \text{conc}} = \sqrt{u_{Q_d}^2 + u_{t_m}^2 + u_m^2 + u_{t_E}^2 + u_{D_R}^2 + u_T^2 + u_{HR}^2 + u_{Alm}^2 + u_{conc}^2} \quad (10)$$

Siendo:

- u_{Q_d} la incertidumbre relativa asociada al caudal de difusión,
- u_{t_m} la incertidumbre relativa asociada al tiempo de muestreo,
- u_m la incertidumbre relativa asociada a la masa retenida en el muestreador,
- u_{t_E} la incertidumbre relativa asociada al efecto del tiempo de exposición,
- u_{D_R} la incertidumbre relativa asociada a la difusión reversa,
- u_T la incertidumbre relativa asociada a la temperatura de muestreo,
- u_{HR} la incertidumbre relativa asociada a la humedad del aire durante el muestreo,
- $u_{alm.}$ la incertidumbre relativa asociada al almacenamiento de la muestra,
- $u_{conc.}$ la incertidumbre relativa asociada al efecto de la concentración.

4 INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

La incertidumbre expandida, U , se calcula multiplicando la incertidumbre típica combinada por factor de cobertura, k , de acuerdo con la ecuación (11):

$$U = k \times u_{c, \text{conc}} \quad (11)$$

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:

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

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 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 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 838:2010 Exposición en el lugar de trabajo. Procedimientos de medida de gases y vapores que utilizan muestreadores por difusión. 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. 2011.
- Quintana, M.J.; B. Uribe y N. Montes. *Criterios y Recomendaciones. Determinación de la incertidumbre de medida de agente. Aspectos generales. CR-05/2009*. INSHT
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. *Determinación de hidrocarburos aromáticos (tolueno, etilbenceno, m-xileno y estireno) en aire - Método de captación con muestreadores pasivos (tenax TA) – Desorción térmica / Cromatografía de gases*. MTA/MA-068 (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.; M.J. Quintana y A. Howe. *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 TOLUENO EN AIRE

En este anexo se muestra un ejemplo de estimación de la incertidumbre asociada a la determinación de la concentración de tolueno en aire siguiendo las indicaciones dadas en el método de toma de muestra y análisis, MTA /MA-068, y utilizando los datos de validación.

Información sobre el muestreo

La toma de muestra se realizó utilizando un muestreador por difusión Perkin Elmer constituido por un tubo de acero inoxidable de 89 mm de longitud, 6,4 mm de diámetro externo y 5 mm de diámetro interno, relleno con 200 mg de Tenax TA de 60/80 mallas compatible con el equipo de desorción térmica utilizado para el análisis. Los muestreadores fueron suministrados por el laboratorio que iba a realizar el análisis.

El caudal de difusión para el tolueno en dicho muestreador es 0,417 ml/min, y el tiempo de muestreo fue de 180 min.

Las condiciones ambientales durante el muestreo fueron: 41 % de humedad relativa y 19 °C de temperatura.

Una vez finalizado el muestreo se remitió al laboratorio la muestra junto con el blanco de muestreo.

Información sobre el análisis

Una vez en el laboratorio, las muestras fueron almacenadas refrigeradas. El análisis se realizó al cabo de 7 días, utilizando un cromatógrafo de gases Perkin Elmer equipado con detector de ionización de llama conectado en línea con el equipo de desorción térmica.

La masa de tolueno analizada fue 2,5 mg. La concentración de tolueno presente en el lugar de trabajo, calculada de acuerdo con la ecuación (1), fue:

$$C_{\text{Tolueno}} = 33,31 \text{ mg/m}^3$$

El valor límite ambiental de exposición diaria, VLA-ED, para el tolueno es de 192 mg/m³, por lo que la concentración determinada se encuentra en el intervalo entre 0,1 VL a 0,5 VL.

Cálculo de la incertidumbre asociada a la concentración de tolueno en aire

1 Incertidumbre asociada al caudal de difusión

La incertidumbre asociada al caudal de difusión, en %, se tomó directamente del MTA como $u_{Qd} = 1,05$ %.

2 Incertidumbre asociada al tiempo de muestreo

La incertidumbre asociada al tiempo de muestreo se considera despreciable, $u_{tm} = 0$ %.

3 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). La tabla A.1 recoge 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		Reactivos y material volumétrico	1,29
Ajuste de la función de calibración	incertidumbre típica < 2 %	Residuales de la función de calibración	1,45
Deriva de la respuesta instrumental		Diferencia del mismo patrón en dos calibraciones consecutivas	0,98
Precisión analítica		Resultados de repetibilidad con muestras adicionadas	2,81
$u_m = \sqrt{1,29^2 + 1,45^2 + 0,98^2 + 2,81^2} = 3,55 \%$			

Tabla A.1.

4 Incertidumbre asociada a los factores de influencia

Las componentes de la incertidumbre relativa asociadas a los factores de influencia se tomaron directamente del método de toma de muestra y análisis MTA/MA-068 "Determinación de hidrocarburos aromáticos (tolueno, etilbenceno, m-xileno y estireno) en aire - Método de captación con muestreadores pasivos (Tenax TA) – Desorción térmica / Cromatografía de gases". La tabla A.2 recoge las componentes de la incertidumbre relativa asociadas a los factores de influencia.

Fuente de incertidumbre	Incertidumbre (%)
Difusión reversa	4,36
Tiempo de exposición	4,52
Temperatura	1,96
Humedad	2,78
Almacenamiento y transporte	1,69
Concentración	7,56
$u_{\text{factores}} = \sqrt{4,36^2 + 4,52^2 + 1,96^2 + 2,78^2 + 1,69^2 + 7,56^2} = 10,54 \%$	

Tabla A.2.

5 Combinación de las componentes de incertidumbre

La *incertidumbre típica combinada*, asociada al resultado de la concentración de tolueno en aire, se obtiene combinando las componentes de acuerdo con la ecuación (10):

$$u_{c, \text{conc}} = \sqrt{1,05^2 + 0,00^2 + 3,55^2 + 10,54^2} = 11,17 \%$$

6 Incertidumbre expandida

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

$$U = 22,34 \% (k = 2)$$

7 Expresión del resultado

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

$$C_{\text{tolueno}} = 33,3 \text{ mg/m}^3 \pm 22 \% (k = 2)$$

De acuerdo con la norma UNE-EN 482:2007, la incertidumbre expandida para los procedimientos de medida (toma de muestra y análisis) en el intervalo de 0,1 VL a 0,5 VL debe ser $< 50 \%$.

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. En este caso la incertidumbre expandida correspondiente a $33,3 \text{ mg/m}^3$ es de $7,3 \text{ mg/m}^3$.



MINISTERIO
DE EMPLEO
Y SEGURIDAD SOCIAL



INSTITUTO NACIONAL
DE SEGURIDAD E HIGIENE
EN EL TRABAJO