

## DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDIDA DE AGENTES QUÍMICOS Incertidumbre del volumen de aire muestreado

CR-04/2008



MINISTERIO  
DE TRABAJO  
E INMIGRACIÓN



INSTITUTO NACIONAL  
DE SEGURIDAD E HIGIENE  
EN EL TRABAJO

**Autoras:**

Begoña Uribe Ortega  
M<sup>a</sup> José Quintana San José

**Dirección y coordinación de la colección:**

M<sup>a</sup> José Quintana San José  
Área 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: 792-09-029-1

## DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDIDA DE AGENTES QUÍMICOS

### Incertidumbre del volumen de aire muestreado

## 0 INTRODUCCIÓN

La mayoría de los métodos de toma de muestra y análisis para determinar la concentración ambiental de los agentes químicos utilizan un sistema de muestreo activo. En estos sistemas el aire por medio de una bomba pasa a través del medio de retención y los contaminantes quedan retenidos en él. La concentración ambiental se calcula como el cociente de la masa de agente químico retenida, analizada por el procedimiento analítico apropiado al agente químico, y el volumen de aire muestreado. Por lo tanto, cualquiera que sea el agente químico o la técnica utilizada para el tratamiento y análisis de la muestra, uno de los componentes fundamentales de la incertidumbre de medida de la concentración ambiental es la asociada a la medida del volumen de aire muestreado. La incertidumbre del volumen se combina con los componentes de incertidumbre asociados a la masa para obtener la incertidumbre de medida del agente químico.

En este documento se proporciona el procedimiento para la determinación de la incertidumbre del volumen de aire muestreado siguiendo los criterios de la Guía ISO (GUM) y de la norma europea EN 482:2006 y se dan recomendaciones para facilitar su aplicación a las bombas que operan a volumen constante y cumplen la UNE-EN 1232. En otros *Criterios y Recomendaciones* de próxima publicación, se tratarán aspectos generales de la determinación de la incertidumbre de medida de agentes químicos así como la determinación de la incertidumbre para caso de gases y vapores y materia particulada.

## 1. DEFINICIONES

### 1.1 Incertidumbre de medida

Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.

### 1.2 Incertidumbre típica

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

### 1.3 Incertidumbre típica combinada

Incetidumbre 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 suma 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.

### 1.4 Incertidumbre expandida

Magnitud 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 al mensurando.

### 1.5 Factor de cobertura (k)

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

## 2. CONDICIONES PARA UTILIZAR ESTE PROCEDIMIENTO

Para la utilización del procedimiento de cálculo de la incertidumbre del volumen de aire muestreado que se detalla a continuación se requiere que:

- a) La bomba de muestreo cumpla los requisitos especificados en la norma UNE-EN 1232.
- b) Las características de funcionamiento de la bomba se verifiquen periódicamente. Aunque el fabricante declare que la bomba cumple la UNE-EN 1232, es conveniente que el usuario establezca en el laboratorio un plan de verificación de las características de funcionamiento de la bomba, por ejemplo según los ensayos indicados en el CR-01, ya que su uso continuado afecta al funcionamiento de la misma.
- c) La deriva del caudal al final del muestreo sea inferior al 5 % del caudal inicial.
- d) El caudal de la bomba se mida, al inicio y al final del periodo de muestreo. En el caso de materia particulada es recomendable realizar medidas del caudal durante el muestreo.
- e) La medida del caudal se realice utilizando el siguiente procedimiento:
  - Se ajusta la bomba en un área limpia (p.e en el laboratorio), dentro del  $\pm 5$  % del caudal volumétrico deseado. Así por ejemplo, para un muestreo de 200 ml/min, el caudal deberá ser ajustado entre 190 ml/min y 210 ml/min.
  - Una vez ajustado el caudal se recomienda realizar 3 lecturas del mismo. Las medidas se realizan siguiendo el esquema

***Medidor de caudal + Elemento de captación + Bomba de muestreo***

  - Al final del periodo de muestreo, y sin recargar la batería, se vuelve a medir el caudal, en las mismas condiciones y utilizando los mismos equipos con que fue medido al inicio del muestreo.
- f) Que el caudal de muestreo se calcule como la media de las lecturas de los caudales al inicio y al final del periodo de muestreo.
- g) El medidor de caudal que se utilice esté calibrado, y se disponga de su certificado de calibración.

## 3. FUENTES DE INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN DE AIRE MUESTREADO

El volumen de aire muestreado se calcula como producto del caudal de aspiración de la bomba y de la duración del muestreo.

Todos los factores que afectan al caudal y tiempo afectarán al volumen de muestreo y deben considerarse para estimar la incertidumbre.

Durante la toma de muestra, el caudal puede verse afectado por factores tales como fluctuaciones en la pérdida de carga del elemento de muestreo, fluctuaciones de la temperatura, deriva del caudal, y por consiguiente deben considerarse sus contribuciones a la incertidumbre en el caudal de muestreo.

Las fuentes de la incertidumbre que deben considerarse como mínimo son:

- a) Medida del caudal de muestreo
  - Variabilidad de las lecturas del caudal de la bomba.
  - Calibración del medidor de caudal.
- b) Estabilidad del caudal durante la toma de muestra.
- c) Medida del tiempo de muestreo.

## 4 INCERTIDUMBRE ASOCIADA A LA MEDIDA DEL CAUDAL

### 4.1 Lectura del caudal

La incertidumbre asociada a las medidas del caudal ( $u_{lectura}$ ), se evalúa como el coeficiente de variación de la media de las lecturas repetidas del mismo, de acuerdo con la ecuación (1):

$$u_{lectura} = \frac{CV_{lectura}}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

donde:

$CV_{lectura}$  es el coeficiente de variación de las lecturas, en porcentaje, y

$n$  es el número de lecturas repetidas.

El coeficiente de variación de las lecturas del caudal se calcula a partir de los resultados de  $n \geq 10$  mediciones repetidas del mismo, realizadas durante los ensayos de verificación de las bombas (véase CR-01) o de los resultados de mediciones anteriores.

Como alternativa, se puede utilizar el coeficiente de variación calculado a partir de las lecturas del caudal realizadas en cada muestreo.

### 4.2 Calibración del medidor de caudal

La incertidumbre asociada a la calibración del medidor de caudal ( $u_{medidor}$ ), se evalúa a partir de la información contenida en el certificado de calibración.

a) Si en el certificado de calibración la incertidumbre viene expresada como una incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k$ , la incertidumbre asociada al medidor se calcula asumiendo una distribución normal (Anexo A) de acuerdo con la ecuación (2):

$$u_{medidor} = \frac{u_{certificado}}{k} \quad (2)$$

donde:

$u_{certificado}$  es la incertidumbre expandida indicada en el certificado de calibración, en porcentaje,

$k$  es el factor de cobertura indicado en el certificado de calibración.

Generalmente  $k$  se toma igual a 2, lo que representa un intervalo de confianza aproximado del 95 %.

Si, p.e. el certificado indica que la incertidumbre es  $\pm 0,9$  % ( $k=2$ ), la  $u_{medidor}$  será  $0,9 / 2 = 0,45$  %.

b) Si en el certificado de calibración se dan límites ( $\pm a$ ) sin especificar el nivel de confianza, la incertidumbre asociada a la calibración del medidor se calcula a partir de dichos límites asumiendo una distribución rectangular (Anexo A).

Así, si el certificado indica  $200 \text{ ml/min} \pm 8 \text{ ml/min}$ , la incertidumbre típica asociada a la calibración del medidor sería  $((8/200) \times 100) / \sqrt{3} = 2,3$  %.

Las lecturas del caudal de los medidores de caudal primarios no están afectadas por las diferencias de presión y temperatura entre la calibración y el uso y, por lo tanto, para estos medidores no es necesario añadir otros componentes de incertidumbre.

Para medidores no primarios, como es el caso de los rotámetros, sería necesario estimar la incertidumbre de la corrección del caudal, si el medidor se utiliza a presión y temperatura diferentes de las de calibración.

## 5. ESTABILIDAD DEL CAUDAL DURANTE LA TOMA DE MUESTRA

La componente de la incertidumbre asociada a la variación del caudal durante el muestreo, se calcula, suponiendo una distribución rectangular de acuerdo con la ecuación (3):

$$u_{\text{estabilidad}} = \frac{\Delta Q}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

donde:

$\Delta Q$  es la variación de caudal, en porcentaje,

Y puede estimarse a partir:

a) del valor dado por el fabricante,

b) de los resultados obtenidos en el ensayo de verificación descrito en el apartado 3.4.1 en CR-01, como la diferencia, en porcentaje, entre el caudal para la máxima y mínima pérdida de carga ( $\Delta P$ ) ensayada.

$$\Delta Q = \frac{Q_{\Delta P_{\text{mínima}}} - Q_{\Delta P_{\text{máxima}}}}{Q_{\text{ajuste}}} \times 100$$

c) de la desviación máxima ( $\Delta Q = \pm 5\%$ ) permitida por la norma UNE-EN 1232, una vez comprobado experimentalmente que la variación obtenida es inferior a  $\pm 5\%$

## 6. INCERTIDUMBRE ASOCIADA AL TIEMPO DE MUESTREO

La principal fuente de incertidumbre en la medida del tiempo de muestreo es la exactitud con la que se toma la lectura del mismo, que depende fundamentalmente de la resolución del medidor de tiempo utilizado, es decir, si proporciona la lectura en segundos o minutos.

La componente de la incertidumbre típica asociada al tiempo de muestro ( $u_{\text{tiempo}}$ ) se puede calcular asumiendo una distribución rectangular de acuerdo con la ecuación (4):

$$u_{\text{tiempo}} = \frac{\Delta t}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

$$\Delta t = \frac{\text{resolución}}{t} \times 100$$

donde:

$\Delta t$  es la resolución relativa de la lectura del tiempo de muestreo, en porcentaje, y

$t$  es el tiempo de muestreo, en minutos.

Si la resolución del medidor de tiempo es de 1 segundo, la componente de la incertidumbre del tiempo de muestreo es despreciable en todos los casos.

Si la resolución es de 1 minuto, la componente de la incertidumbre debe tenerse en cuenta para muestreos inferiores a 2 h y especialmente para muestreos de corta duración. En la Tabla 1 se dan los valores de incertidumbre asociada al tiempo de muestreo ( $u_{\text{tiempo}}$ ) para algunos tiempos de muestreo.

$t_{\text{muestreo}}$ (min)	Resolución relativa, (%)	Incertidumbre típica ( $t_{\text{muestreo}}$ ), (%)
15	6,67	3,85
30	3,33	1,90
60	1,67	0,96
120	0,83	0,48

Tabla 1

Si la bomba lleva incorporado un cronómetro, la norma UNE EN 1232 indica que el cronómetro no debe desviarse más de 5 minutos en 8 horas. En este caso, la resolución relativa,  $Dt$ , con que se toma la lectura del tiempo, será  $(5 \text{ min} / 480 \text{ min}) \times 100 = 1,04 \%$ .

## 7 CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE TÍPICA COMBINADA

La incertidumbre típica combinada, asociada al volumen de aire muestreado ( $u_{\text{c,volumen}}$ ), en las condiciones del lugar de muestreo, se calcula a partir de las componentes obtenidas en los apartados 5, 6 y 7 de acuerdo con la ecuación (5)

$$u_{\text{c,volumen}} = \sqrt{u_{\text{lectura}}^2 + u_{\text{medidor}}^2 + u_{\text{estabilidad}}^2 + u_{\text{tiempo}}^2} \quad (5)$$

## 8 CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

La incertidumbre expandida ( $u_{\text{volumen}}$ ), se calcula como la incertidumbre típica combinada multiplicada por un factor de cobertura  $k = 2$ , de acuerdo con la ecuación (6):

$$u_{\text{volumen}} = 2 \times u_{\text{c, volumen}} \quad (6)$$

donde:

$u_{\text{c, volumen}}$  es la incertidumbre típica combinada, en porcentaje.

El factor de cobertura de  $k = 2$  proporciona un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.

## 9 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

Se recomienda que el volumen de aire muestreado ( $V$ ) se indique junto con su incertidumbre expandida ( $u_{\text{volumen}}$ ) obtenida en el apartado 9, como  **$V$  (litros)  $\pm U$  (%)**.

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

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

## BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

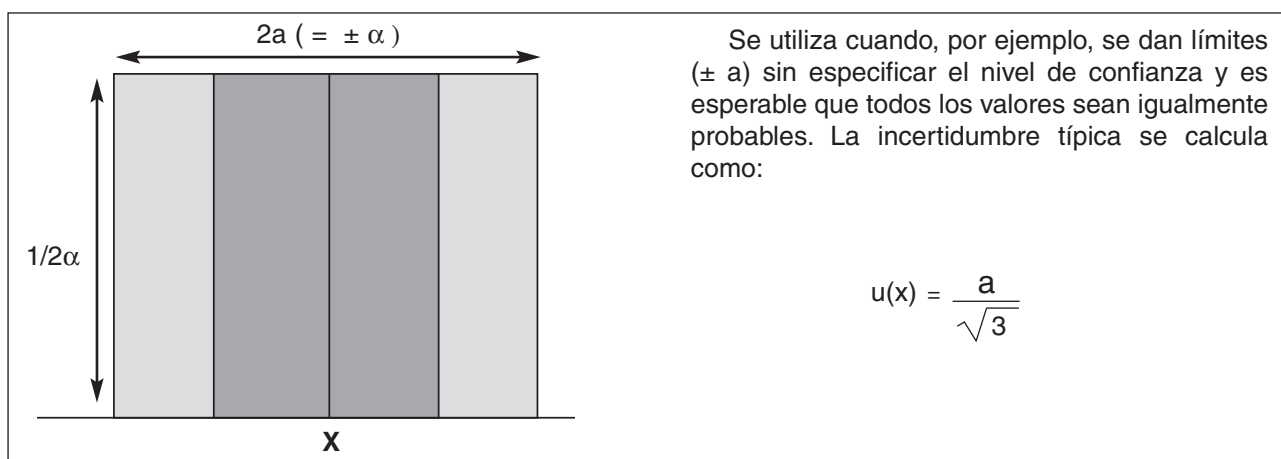
- ENV 13005 *Guide to the expression of uncertainty in measurement*.
- Eurachem. *Quantifying uncertainty in analytical measurement*. Eurachem 2000.
- UNE-EN 1232:1997 *Atmósferas en el lugar de trabajo. Bombas para el muestreo personal de los agentes químicos. Requisitos y métodos de ensayo*.
- UNE-EN 482:2007 *Atmósferas en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos para la medición de agentes químicos*.
- Uribe, M.B. y Quintana M.J. *Criterios y Recomendaciones. Bombas de muestreo personal para agentes químicos. CR-01/2005*. INSHT 2005.



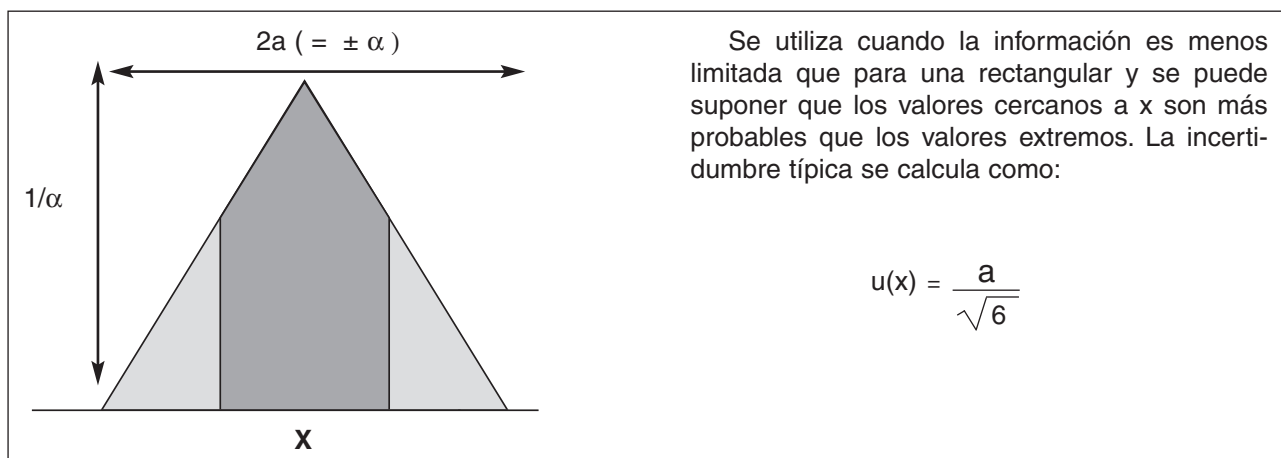
## APÉNDICE A

En este anexo se muestra cómo calcular la incertidumbre típica a partir de los parámetros de las funciones de distribución más importantes, indicando cuándo se usaría cada una de ellas en función de la información disponible.

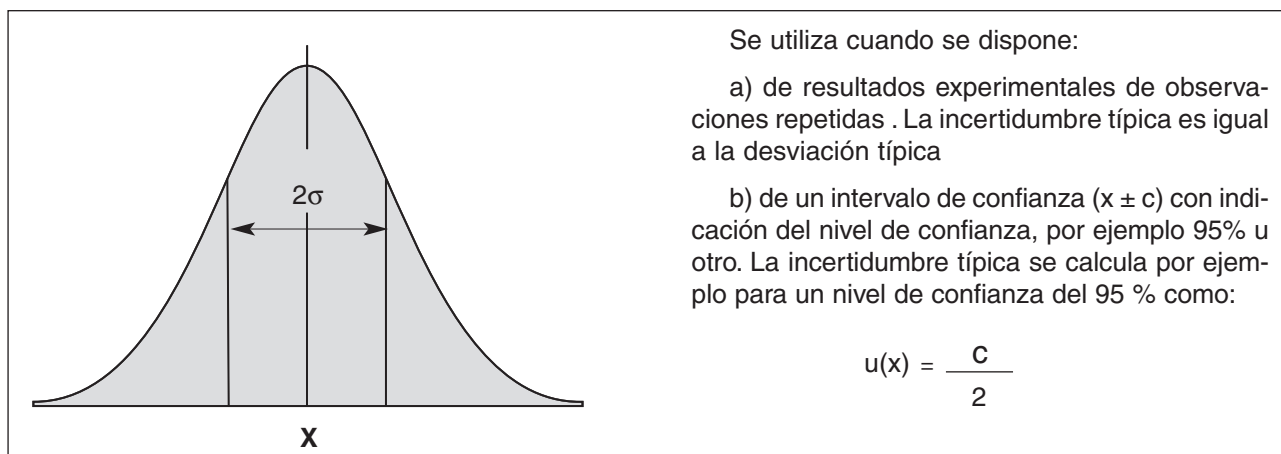
### DISTRIBUCIÓN RECTANGULAR



### DISTRIBUCIÓN TRIANGULAR



### DISTRIBUCIÓN NORMAL



## APÉNDICE B

### EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN DE MUESTREO

Supongamos que se ha realizado un muestreo de 1 hora de duración a un caudal de 200 ml/min, con un tubo estándar de carbón activo (100 mg / 50 mg).

Se ha utilizado una bomba para gases y vapores (tipo G) con cronómetro integrado. Se ha verificado, siguiendo los criterios indicados en CR-01, que las características de funcionamiento cumplen los requisitos indicados en la norma UNE-EN 1232.

La medida del caudal se ha realizado utilizando un medidor de caudal calibrado cuyo rango de medida es de 10 ml/min a 500 ml/min. El certificado de calibración indica que la incertidumbre es  $\pm 0,60\%$  con un factor de cobertura  $k = 2$ .

El caudal se ha medido utilizando el procedimiento descrito en el apartado 3:

Con la batería de la bomba a carga completa y antes de realizar el muestreo, se ajustó el caudal de la bomba entre 190 ml/min y 210 ml/min y se realizaron tres lecturas del mismo.

Se desconectó la bomba y se retiró el conjunto medidor de caudal – tubo de carbón activo.

Al finalizar el muestreo, y sin recargar la batería, se conectó de nuevo el conjunto medidor de caudal – tubo de carbón activo y se realizaron tres lecturas del caudal, en las mismas condiciones con que fue medido antes del muestreo.

En la tabla B.1 se dan los resultados de las medidas del caudal y el coeficiente de variación.

	Q (ml/min)
Lecturas del caudal al inicio del muestreo	197,2
	197,5
	197,7
Lecturas del caudal al final del muestreo	194,6
	194,5
	194,4
Caudal medio	195,9
Desviación estándar	1,63 ml/min
Coefficiente de variación	0,83 %

**Tabla B.1**

El volumen de aire muestreado se calcula a partir del caudal medio y el tiempo como:

$$V = (195,9 \times 60) / 1000 = 11,75 \text{ litros}$$

La incertidumbre típica combinada asociada al volumen de aire muestreado se calcula a partir de las contribuciones de la medida del caudal de muestreo y del tiempo de muestreo de acuerdo con la ecuación (5). Los componentes de la incertidumbre se estiman como se indica a continuación:

1- La incertidumbre típica relativa asociada a las lecturas del caudal se calcula a partir de las lecturas repetidas del mismo (Tabla B.1) de acuerdo con el apartado 5.1.

$$u_{\text{lectura}} = \frac{CV_{\text{lectura}}}{\sqrt{n}} = \frac{0,83}{\sqrt{6}} = 0,34\%$$

2- La incertidumbre típica relativa asociada a la calibración del medidor de caudal se calcula a partir del certificado de calibración de acuerdo con el apartado 5.2.

$$u_{\text{medidor}} = \frac{u_{\text{certificado}}}{k} = \frac{0,60}{2} = 0,30\%$$

3- La incertidumbre típica relativa asociada a la estabilidad de caudal se ha calculado a partir de los datos obtenidos en el ensayo de verificación, de acuerdo con el apartado 6.

$$u_{\text{estabilidad}} = \frac{\Delta Q}{\sqrt{3}} = \frac{4,56}{\sqrt{3}} = 2,63\%$$

En la Tabla B.2 se indican los valores de las pérdidas de cargas ensayadas y los caudales obtenidos en el ensayo de verificación (véase CR-01) para un caudal de ajuste de 199,4 ml/min a una pérdida de carga de 3,5 kPa:

Pérdida de carga kPa	Caudal medio ml/min	n	CV %
0,5	203,1	3	0,03
8,0	194,0	3	0,11

$$Q_{\text{ajuste}} = 199,4 \text{ ml/min}$$

Tabla B.2

La variación de caudal ( $\Delta Q$ ) se calcula como:

$$\Delta Q = \frac{Q_{\Delta P_{\text{mínima}}} - Q_{\Delta P_{\text{máxima}}}}{Q_{\text{ajuste}}} \times 100 = \frac{203,1 - 194,0}{199,4} \times 100 = 4,56\%$$

4- La incertidumbre típica relativa asociada al tiempo de muestreo, y dado que el cronómetro utilizado ha sido el integrado en la bomba, se calcula de acuerdo con el apartado 7.

$$u_{\text{tiempo}} = \frac{\Delta t}{\sqrt{3}} = \frac{1,04}{\sqrt{3}} = 0,60\%$$

En la tabla B.3 se presentan los resultados obtenidos en la estimación de las componentes de la incertidumbre asociada al volumen de muestreo del ejemplo.

Fuente de incertidumbre	Origen de datos	Tipo de distribución	Incertidumbre típica (%)
Lectura del caudal	experimental	normal	0,34
Calibración del medidor de caudal	Certificado de calibración	normal	0,30
Estabilidad del caudal	experimental	rectangular	2,63
Medida del tiempo de muestreo	UNE-EN 1232	rectangular	0,60

Tabla B.3

La incertidumbre típica combinada relativa, en porcentaje, aplicando la ecuación 5 será:

$$u_{c,volumen} = \sqrt{0,34^2 + 0,30^2 + 2,63^2 + 0,60^2} = 2,73 \%$$

La incertidumbre expandida, en porcentaje, aplicando la ecuación (6) será:

$$u_{volumen} = 2,73 \times 2 = 5,46 \%$$

El resultado del volumen de aire muestreado se expresa de acuerdo con el apartado 10, como:

$$\mathbf{V = 11,75 \text{ litros} \pm 5,46 \% (k=2)}$$

O como:

$$\mathbf{V = 11,75 \text{ litros} \pm 0,64 \text{ litros} (k=2)}$$



MINISTERIO  
DE TRABAJO  
E INMIGRACIÓN



INSTITUTO NACIONAL  
DE SEGURIDAD E HIGIENE  
EN EL TRABAJO