

EMISIONES DE MOTORES DIÉSEL: DETERMINACIÓN DEL CARBONO ELEMENTAL DE LA MATERIA PARTICULADA (FRACCIÓN RESPIRABLE). MÉTODO DE CAPTACIÓN EN FILTRO / DETECCIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA NO DISPERSIVA

MTA/MA – 068/A24



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE TRABAJO
Y ECONOMÍA SOCIAL

Título:

MTA/MA-068/A24 Emisiones de motores diésel: determinación del carbono elemental de la materia particulada (fracción respirable). Método de captación en filtro / detección por espectroscopía infrarroja no dispersiva.

Autor:

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

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

Instituto Nacional de Seguridad y Salud 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

Coordinación:

Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - Vizcaya

Edita:

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P.
C/ Torrelaguna 73, 28027 Madrid
Tel. 91 363 41 00, fax 91 363 43 27
www.insst.es

Composición:

Servicio de Ediciones y Publicaciones del INSST

Edición:

Madrid, noviembre 2024

NIPO (en línea): 118-24-044-1

Hipervínculos:

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

Catálogo de publicaciones de la Administración General del Estado:

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

Catálogo de publicaciones del INSST:

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



**EMISIONES DE MOTORES DIÉSEL:
DETERMINACIÓN DEL CARBONO ELEMENTAL
DE LA MATERIA PARTICULADA (FRACCIÓN
RESPIRABLE). MÉTODO DE CAPTACIÓN EN
FILTRO / DETECCIÓN POR ESPECTROSCOPIA
INFRARROJA NO DISPERSIVA**

ÍNDICE

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN.....	6
2. DEFINICIONES.....	6
2.1 Aerosol.....	6
2.2 Fracción respirable	6
2.3 Elemento de retención	7
2.4 Muestreador de la fracción respirable.....	7
2.5 Límite de detección, LOD.....	7
2.6 Límite de cuantificación, LOQ	7
2.7 Sesgo	7
2.8 Precisión.....	7
2.9 Recuperación analítica (RA)	7
2.10 Incertidumbre	7
3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO	8
4. REACTIVOS Y DISOLUCIONES.....	8
4.1 Gases	8
4.2 Reactivos	8
4.3 Disoluciones.....	8
5. APARATOS Y MATERIAL	9
5.1 Aparatos y material para la toma de muestra.....	9
5.2 Aparatos y material para el análisis	9
6. TOMA DE MUESTRA	9
6.1 Bomba de muestreo	9
6.2 Muestreador y caudal de muestreo.....	10
6.3 Tiempo de muestreo	10
6.4 Volumen de muestreo.....	10
6.5 Procedimiento de muestreo	10
7. MÉTODO DE ANÁLISIS	12
7.1 Preparación de muestras y blancos	12

7.2 Condiciones para el análisis	12
7.3 Calibración.....	12
7.4 Análisis de muestras y blancos	13
7.5 Concentración de CE en el aire muestreado.....	13
8. CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO	13
8.1 Intervalo de aplicación y linealidad	13
8.2 Límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) del método.....	13
8.3 Recuperación analítica (RA)	14
8.4 Precisión analítica	15
8.5 Incertidumbre expandida del método (U)	15
8.6 Almacenamiento de las muestras.....	15
9. BIBLIOGRAFÍA	15
10. ANEXO A: VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA	17
A.1 GENERACIÓN DE LAS MUESTRAS	17
A.2 LÍMITES DE DETECCIÓN (LOD) Y DE CUANTIFICACIÓN (LOQ)	17
A.3 RECUPERACIÓN ANALÍTICA (RA)	17
A.4 PRECISIÓN ANALÍTICA	18
A.5 INCERTIDUMBRE DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA	19

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Este método describe el procedimiento para la determinación del carbono elemental (CE) presente en la fracción respirable de la materia particulada suspendida en aire procedente de las emisiones generadas en la combustión de gasóleo en los motores de combustión interna de encendido por compresión (motores diésel), generalmente conocida como materia particulada diésel. El CE se utiliza como indicador de la exposición dado que constituye una proporción significativa de la materia particulada emitida y es exclusivo de las emisiones de este tipo de motores.

Las emisiones de otras fuentes como los motores de gasolina o la combustión de tabaco o madera no contienen CE, por lo que no suponen una interferencia en el proceso de análisis (9.1).

La determinación se realiza mediante captación del CE en filtro de fibra de cuarzo y posterior análisis por espectroscopía infrarroja no dispersiva (NDIR) del CO₂ formado en la combustión del CE captado.

El rango de aplicación del método ha sido validado para cantidades de CE en filtro de entre 8 µg y 160 µg. Este intervalo comprende concentraciones de CE de la materia particulada diésel entre la décima parte y el doble de su valor límite ambiental de exposición diaria (VLA-ED) cuando el volumen de muestreo es de 1600 litros (9.2).

Este método de toma de muestra y análisis se ha desarrollado para determinar la concentración media ponderada en el tiempo de CE en la fracción respirable de las partículas en el aire, en toma de muestras personales y en puntos fijos. Por tanto, puede ser utilizado para comparar con los valores límite de exposición profesional y para mediciones periódicas (9.3 y 9.4).

2. DEFINICIONES

En este método se aplican los términos y las definiciones que aparecen en la norma UNE-EN 1540:2022 (9.5). A efectos de este documento, se consideran de interés las siguientes definiciones:

2.1. Aerosol

Partículas en suspensión en el aire y la mezcla de gases (y vapores) en las que están en suspensión.

NOTA 1 Las partículas en suspensión en el aire pueden estar o no en equilibrio con sus propios vapores.

2.2. Fracción respirable

Fracción másica de las partículas totales en suspensión en el aire que penetra hasta las vías respiratorias no ciliadas.

2.3. Elemento de retención

Medio en el que se recogen los agentes químicos y/o biológicos en suspensión en el aire para su análisis posterior.

2.4. Muestreador de la fracción respirable

Muestreador de aerosoles que se utiliza para recoger la fracción respirable de las partículas en suspensión en el aire.

2.5. Límite de detección, LOD

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

NOTA 1 El LOD se puede calcular como tres veces la desviación estándar de las medidas de un blanco. Esto representa una probabilidad del 50 % de que el analito no se detecte estando presente a la concentración del límite de detección.

NOTA 2 El LOD se puede utilizar como un valor umbral para afirmar la presencia de una sustancia con un nivel de confianza dado.

2.6. Límite de cuantificación, LOQ

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

NOTA 1 El LOQ se puede calcular como diez veces la desviación estándar de las medidas de un blanco.

NOTA 2 El valor del LOQ se puede utilizar como un valor umbral para garantizar la exactitud de la medición cuantitativa de un analito.

2.7. Sesgo

Diferencia entre la esperanza matemática de un resultado de ensayo o de medida y el valor verdadero.

2.8. Precisión

Proximidad de acuerdo entre resultados de ensayo / medida independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.

2.9. Recuperación analítica (RA)

Relación entre la masa de analito medida en la muestra y la masa de analito conocida en dicha muestra. Normalmente se expresa en porcentaje.

2.10. Incertidumbre

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

3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

Las muestras se obtienen haciendo pasar un volumen de aire a través de un filtro de fibra de cuarzo como elemento de retención, incorporado a un muestreador de la fracción respirable de partículas, con ayuda de una bomba de muestreo personal. El CE presente en el lugar de trabajo queda retenido en el filtro.

El análisis del CE retenido en el filtro se efectúa mediante un método termográfico realizado en dos etapas. En la primera etapa se produce una desorción térmica de los compuestos de carbono orgánico, mediante calentamiento a 650 °C, en una corriente de argón libre de oxígeno. Posteriormente tiene lugar una combustión total, a esa temperatura, con O₂ y la detección del CO₂ generado. En la segunda etapa se produce la combustión total del CE a CO₂ en una atmósfera rica en oxígeno y 1000 °C de temperatura, y posterior detección del CO₂ generado. En ambos casos, la detección del CO₂ tiene lugar mediante espectroscopía infrarroja no dispersiva (NDIR).

4. REACTIVOS Y DISOLUCIONES

4.1. Gases

4.1.1. Argón (Ar).

4.1.2. Oxígeno (O₂).

4.2. Reactivos

Todos los reactivos deben ser de grado analítico y deben guardarse en desecador.

Las indicaciones de peligro de cada reactivo vienen dadas en el Reglamento (CE) n° 1272/2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas (CLP) (9.6).

4.2.1. Dióxido de silicio (SiO₂) o sílice, en polvo, pureza 99,99 %. N° CAS: 14808-60-7.

Precaución: puede provocar cáncer por inhalación.

4.2.2. Carbono (C) en polvo, pureza 99,95 %. N° CAS: 7440-44-0.

4.3. Disoluciones

4.3.1. Disolución estándar (I), disolución de carbono en dióxido de silicio al 0,1 % (1 g/kg). Esta disolución se prepara mezclando 10 mg de C con SiO₂ hasta un total de 10 g (0,1 %). Se debe guardar en desecador.

4.3.2. Disolución estándar (II), disolución de C en SiO₂ al 0,05 % (0,5 g/kg). Se prepara por dilución de la disolución estándar (I). Se toman 5 g de la disolución estándar (I) y se mezclan con SiO₂ hasta un total de 10 g. Se debe guardar en desecador.

4.3.3. Disoluciones patrones de CE para la calibración, en el intervalo entre 5 µg y 180 µg de C. Estas disoluciones patrón se preparan mediante pesada, de las cantidades que correspondan, a partir de la disolución estándar (I) y de la disolución estándar (II).

5. APARATOS Y MATERIAL

5.1. Aparatos y material para la toma de muestra

5.1.1. Bomba de muestreo tipo P, capaz de mantener un caudal constante durante todo el tiempo de muestreo dentro de un intervalo $\pm 5\%$. La bomba debe cumplir los requisitos recogidos en la Norma UNE-EN ISO 13137:2022 (9.7).

5.1.2. Tubo flexible, para conectar la bomba y el muestreador, de diámetro adecuado y longitud suficiente que evite estrangulamientos y fugas de las conexiones.

5.1.3. Medidor de caudal externo, para ajustar y medir el caudal de la bomba de muestreo, calibrado frente a un patrón primario (trazable a patrones nacionales o internacionales) y cuyo rango de medida incluya el caudal requerido para la bomba de muestreo.

5.1.4. Elemento de retención, filtro de fibra de cuarzo, preferiblemente de 25 mm de diámetro. Alternativamente se pueden utilizar filtros de fibra de cuarzo de 37 mm de diámetro.

5.1.5. Muestreador, diseñado para captar la fracción respirable de partículas del aerosol, definidas en la Norma UNE-EN 481:1995 (9.8), y que cumpla con lo establecido en la Norma UNE-EN 13205-1:2015 (9.9), relativa al funcionamiento de los instrumentos para la medición de concentraciones de aerosoles.

El documento técnico CEN/TR 15230:2005, recoge una serie de muestreadores de la fracción respirable de partículas que cumplen los requisitos de las normas citadas y están disponibles en el mercado (9.10).

5.2. Aparatos y material para el análisis

5.2.1. Equipo instrumental, analizador de carbono con detector por espectroscopía de infrarrojos no dispersiva (NDIR).

5.2.2. Portamuestras (navecillas), de cuarzo con asa de sujeción para la introducción de las muestras en el equipo analizador.

5.2.3. Sistema informático, para el control instrumental y tratamiento de señales y datos.

5.2.4. Balanza analítica.

5.2.5. Pinzas, de acero inoxidable de punta plana para el manejo de los filtros y de punta estriada para el manejo de las navecillas.

6. TOMA DE MUESTRA

6.1. Bomba de muestreo

Bomba tipo P que proporcione un caudal constante de aire entre 1 l/min y 5 l/min.

6.2. Muestreador y caudal de muestreo

Se selecciona un muestreador adecuado para la captación de la fracción respirable del aerosol (9.10). El muestreador seleccionado debe utilizarse siguiendo las especificaciones del fabricante, especialmente en lo referente al caudal de muestreo.

6.3. Tiempo de muestreo

El tiempo mínimo de muestreo debe ser el 80 % de la jornada laboral (390 min. aproximadamente) o, en su defecto, el tiempo que dure la exposición.

6.4. Volumen de muestreo

6.4.1. Volumen mínimo de muestreo. El volumen mínimo de aire para la toma de la muestra es de 770 litros. Este permite cuantificar concentraciones medias de CE en el ambiente, ponderadas en el tiempo, iguales al 10 % del VLA-ED establecido para el carbono elemental en las emisiones de motores diésel, 0,05 mg/m³ (9.11).

$$V_{\text{mínimo}} = \frac{\text{LOQ}}{0,1 \text{ VLA} - \text{ED}} \quad \text{Para exposiciones diarias (fórmula 1)}$$

El LOQ analítico para el CE se ha estimado en 3,8 µg/filtro (Tabla A.1).

6.4.2. Volumen máximo de muestreo. En principio, el soporte no presenta ninguna limitación en este apartado. Si bien, volúmenes de muestreo elevados en ambientes laborales muy pulverulentos pueden colmatar el filtro y provocar una caída en el caudal de aire seleccionado en la bomba de muestreo.

6.4.3. Volumen de muestreo recomendado (V_r). Se recomienda un volumen de muestreo entre 900 y 2000 litros en la toma de muestras para la evaluación diaria de la exposición.

Tabla 1: Condiciones para la toma de muestra.

	Exposiciones diarias (VLA-ED [®] = 0,050 mg/m ³)
Bomba	Tipo P
Caudal recomendado	El establecido en el muestreador seleccionado
Tiempo de muestreo	≥ 80% de la jornada laboral o duración de la exposición
Volumen mínimo	770 litros
Volumen máximo	No limitado
Volumen recomendado (V _r)	(900-2000) litros
Nº muestras/jornada y persona trabajadora	1

6.5. Procedimiento de muestreo

6.5.1. Ajuste del caudal de la bomba. Se ajusta el caudal de la bomba al requerido por el muestreador seleccionado, empleando un medidor de caudal. La bomba se conecta al medidor de caudal a través de un tubo de goma flexible y, entremedias, un muestreador

con un filtro del mismo lote del que se vaya a utilizar en el muestreo. Este filtro utilizado para la calibración del caudal no se usará para otro fin, por ejemplo, como blanco de campo o para toma de muestra.

6.5.2. Muestras personales. Se conecta el muestreador, conteniendo el filtro de fibra de cuarzo, a la bomba mediante un tubo flexible asegurándose de que no existen fugas y permanecerá convenientemente cerrado hasta el comienzo del muestreo. El muestreador debe colocarse en la zona de respiración de la persona trabajadora (por ejemplo, sujeto a la solapa). La bomba de muestreo se puede sujetar en el cinturón, bolsillo o en otro lugar apropiado de la ropa evitando estrangulamientos del tubo flexible.

6.5.3. Muestras en puntos fijos. Se debe elegir una localización adecuada en el puesto de trabajo o próxima a él, de forma que los resultados se puedan considerar representativos de la exposición real.

6.5.4. Inicio de la toma de muestra. Se retiran las protecciones del muestreador justo antes de comenzar la toma de muestra. Se pone en marcha la bomba, anotando el caudal y la hora de inicio de la toma de muestra.

6.5.5. Finalización del muestreo. Se anota la hora de finalización, se para la bomba, se retira el muestreador, se vuelven a poner las protecciones para evitar pérdidas o contaminaciones durante su traslado al laboratorio, se etiqueta la muestra y se anotan todos los datos relativos al muestreo.

6.5.6. Verificación del caudal de muestreo. Se verificará que el caudal se ha mantenido dentro del valor ajustado inicialmente $\pm 5\%$, con los mismos caudalímetro, muestreador y filtro utilizados en la calibración inicial. Si la diferencia entre el caudal final y el inicial fuese mayor que el 5% , la muestra se considera no válida y habría que descartarla.

$$\text{Desviación} = \frac{Q_i - Q_f}{Q_i} * 100 \leq 5\% \quad (\text{fórmula 2})$$

Q_i : Caudal inicial.

Q_f : Caudal final.

6.5.7. Envío de las muestras. Las muestras deben enviarse lo antes posible al laboratorio. Durante el transporte, todas las muestras deben ir cerradas con sus protecciones correspondientes de modo que queden protegidas de contaminación externa.

No se requiere envío ni almacenamiento en frío, las muestras son estables a temperatura ambiente.

Es necesario adjuntar a las muestras un blanco de campo, filtro del mismo lote que el utilizado en el muestreo, aunque dada la variabilidad de la señal del blanco, se recomienda el envío de tres filtros y establecer como blanco la media de las señales analíticas.

7. MÉTODO DE ANÁLISIS

7.1. Preparación de muestras y blancos

Los filtros se deben manipular únicamente con pinzas de punta plana. Con ayuda de estas, el filtro con el CE captado se enrolla e introduce en la navecilla de cuarzo. Las navecillas, en cambio, conviene manipularlas con pinzas de punta estriada.

Si se espera una elevada cantidad de CE en el filtro, estos se pueden cortar en dos mitades con ayuda de una cuchilla, con cuidado de no alterar el material depositado.

7.2. Condiciones para el análisis

En la tabla 2 se indican las condiciones de operación del analizador de CE para cada una de las dos etapas en las que se realiza el proceso de análisis de patrones, muestras y blancos.

Tabla 2: Condiciones para el análisis.

Analizador de CE		
1ª ETAPA		
Temperatura del proceso		650 °C
Gas portador	Argón	200 ml/min
	Oxígeno	100 ml/min
2ª ETAPA		
Temperatura del proceso		1000 °C
Gas portador	Oxígeno	300 ml/min

7.3. Calibración

Se preparan las disoluciones patrón de CE para la calibración según lo establecido en el apartado 4.3.2 y se analizan en las condiciones indicadas en el apartado 7.2, en orden creciente de contenido, determinándose la respuesta analítica del CE.

Se deben analizar tres navecillas vacías y establecer la media de sus señales como blanco de calibración. Además, se prepararán 5 patrones pesando diferentes cantidades de las disoluciones estándar I y II (4.3.1 y 4.3.2) para su análisis en orden creciente de contenido. Es recomendable que las cantidades de CE en los patrones preparados se distribuyan en el intervalo entre el 50 % y el 150 % de la cantidad de CE esperada en las muestras.

A partir de las cantidades de CE en los patrones utilizados en la calibración y de sus señales respectivas, se establece la ecuación de la recta de regresión de la señal analítica sobre la cantidad de CE:

$$A = m c + b \quad (\text{fórmula 3})$$

A: respuesta analítica.

m: pendiente de la recta de calibración.

c: cantidad de CE, expresada en μg .

b: ordenada en el origen de la recta de calibración.

7.4. Análisis de muestras y blancos

Las muestras y los blancos, preparados según lo establecido en el apartado 7.1, se analizan en las condiciones establecidas en el apartado 7.2 determinándose su respuesta analítica. La cantidad de CE en las muestras y en los blancos se obtiene interpolando el valor de la señal analítica en la recta de regresión obtenida con la calibración (fórmula 3).

7.5. Concentración de CE en el aire muestreado

A partir del contenido de CE en el filtro de muestra y en el blanco 7.4, y teniendo en cuenta el volumen de aire muestreado, se calcula la concentración de CE en el ambiente, en mg/m^3 , aplicando la siguiente ecuación:

$$C = \frac{(C_m - C_b)}{V} \quad (\text{fórmula 4})$$

C: concentración de CE en el aire muestreado, en mg/m^3 .

C_m : cantidad de CE en el filtro, expresado en μg .

C_b : cantidad de carbono elemental en el blanco, expresado en μg .

V: volumen de aire muestreado, expresado en L.

8. CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO

Las características del método se han estimado a partir de los datos obtenidos en su validación (véase el anexo A).

8.1. Intervalo de aplicación y linealidad

El intervalo de utilidad de la recta de calibrado, en el cual se obtiene una función lineal, se extiende desde $5 \mu\text{g}$ hasta $180 \mu\text{g}$ de CE en filtro. Este intervalo permite cuantificar concentraciones de CE en el ambiente entre el 10 % ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y 200 % ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) del VLA-ED® ($0,05 \text{mg}/\text{m}^3$) cuando se muestrea un volumen de aire en torno a 1600 L. No obstante, se recomienda utilizar patrones de calibración con cantidades de CE en un intervalo entre el 50 % y el 150 % de la cantidad de CE esperado en las muestras.

8.2. Límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) del método

Los límites del método (véase la tabla 3) se han calculado mediante el análisis de 9 filtros de fibra de cuarzo adicionados con $7,93 \mu\text{g}$ de CE.

El LOD se ha calculado como 3 veces la desviación estándar de las cantidades de CE obtenidas en el análisis de los 9 filtros adicionados según la siguiente fórmula, de acuerdo con el criterio establecido por la IUPAC (9.12).

$$LOD = 3\sigma_x \quad (\text{fórmula 5})$$

El LOQ se ha calculado como como 10 veces esta desviación estándar de las cantidades de CE obtenidas en el análisis de los 9 filtros adicionados según la siguiente fórmula, de acuerdo con el criterio establecido por la IUPAC (9.12) (Anexo A.2).

$$LOQ = 10\sigma_x \quad (\text{fórmula 6})$$

Tabla 3: Límite de detección y límite de cuantificación del método de medida.

LOD	1,15 µg/filtro
LOQ	3,82 µg/filtro

8.3. Recuperación analítica (RA)

La RA del método se ha determinado a partir del análisis de cuatro grupos de filtros, cada uno formado por 6 filtros, adicionados con diferentes cantidades de CE, con objeto de cubrir el rango de validación del método (Anexo A.3).

La RA se ha calculado como la relación entre la cantidad de CE medida en el análisis (M_m) y la cantidad adicionada (M_a), en porcentaje.

$$RA = \frac{M_m}{M_a} \times 100 \quad (\text{fórmula 7})$$

Los resultados para las recuperaciones analíticas medias (RA_{mi}) y los coeficientes de variación medios (CV_i) obtenidos para cada uno de los grupos, y la recuperación analítica media en todo el intervalo de aplicación (RA_m), se indican en la tabla 4.

Tabla 4: Recuperación analítica (RA) en cada uno de los niveles de concentración ensayados.

	Grupo 1 7,93 µg/filtro de CE	Grupo 2 47,6 µg/filtro de CE	Grupo 3 79,3 µg/filtro de CE	Grupo 4 158,6 µg/filtro de CE
RA_{mi} (%)	91,8	91,1	97,2	87,8
CV_i (%)	8,7	1,1	1,3	2,3
RA_m (%)	92,0			

8.4. Precisión analítica

La precisión analítica (véase la tabla 5) se ha determinado a partir de los resultados obtenidos en el análisis de los 4 grupos de filtros adicionados con diferentes cantidades de CE, preparados para determinar la recuperación analítica (RA) (Anexo A.3). La precisión analítica se ha expresado como el coeficiente de variación medio (CV) de los coeficientes de variación obtenidos para cada uno de los grupos de contenido de CE ensayados (CV_i).

Tabla 5: Precisión analítica en cada uno de los niveles de concentración ensayados.

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
CV_i (%)	8,7	1,1	1,3	2,3
CV (%)	3,3			

8.5. Incertidumbre expandida del método (U)

La incertidumbre expandida del método (U) para la determinación de CE (véase la tabla 6) se ha calculado a partir de todas las fuentes de incertidumbre asociadas al procedimiento de medida y utilizando para su cálculo el factor de cobertura $k=2$ (Anexo A.5).

Tabla 6: Incertidumbre expandida del método de medida.

Incertidumbre expandida (U)	
U (%)	28,2

8.6. Almacenamiento de las muestras

Las muestras con CE son estables conservadas a temperatura ambiente durante largos periodos de tiempo.

9. BIBLIOGRAFÍA

9.1. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) [2016]. Monitoring diesel exhaust in the workplace. M. Eileen Birch. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 5th edition. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health.

9.2. Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST). Límites de exposición profesional para agentes químicos en España 2024. Ministerio de Trabajo y Economía Social.

9.3. Norma UNE-EN 482:2021. Exposición en el lugar de trabajo. Procedimientos para la determinación de la concentración de los agentes químicos. Requisitos generales relativos al funcionamiento.

9.4. Norma UNE-EN 689:2019+AC:2019. Exposición en el lugar de trabajo. Medición de la exposición por inhalación de agentes químicos. Estrategia para verificar la conformidad con los valores límite de exposición profesional.

9.5. Norma UNE-EN 1540:2022. Exposición en el lugar de trabajo. Terminología.

9.6. Reglamento (CE) n° 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) n° 1907/2006.

9.7. Norma UNE-EN ISO 13137:2022. Atmósferas en el lugar de trabajo. Bombas para muestreo personal de los agentes químicos y biológicos. Requisitos y métodos de ensayo.

9.8. Norma UNE-EN 481:1995. Atmósferas en los puestos de trabajo. Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles.

9.9. Norma UNE-EN 13205-1:2015. Exposición en el lugar de trabajo. Evaluación del funcionamiento de los muestreadores para la medición de concentraciones de partículas en suspensión en el aire. Parte 1: Requisitos generales.

9.10. Documento CEN/TR 15230:2005. Workplace atmospheres - Guidance for sampling of inhalable, thoracic and respirable aerosol fractions.

9.11. Real Decreto 665/1997, de 12 de mayo, sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos, mutágenos o reprotóxicos durante el trabajo.

9.12. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. Technical report. Pure Appl. Chem. Vol 74, N° 5, pp 835-855, 2002.

9.13. Norma UNE-EN 16909:2018. Aire ambiente. Medición de carbono elemental (CE) y carbono orgánico (CO) depositado en los filtros.

9.14. Norma UNE-EN ISO 21832:2021. Aire en el lugar de trabajo. Metales y no metales en partículas en suspensión en el aire. Requisitos para la evaluación de los procedimientos de medición. (ISO 21832:2018).

9.15. Norma UNE-EN 14530:2004. Atmósferas en los lugares de trabajo. Determinación de la materia particulada emitida por los motores diésel. Requisitos generales.

ANEXO A

Validación del método de medida

En este anexo se describen los ensayos llevados a cabo y los datos obtenidos en la validación del método para la determinación de CE en aire. La validación del método se ha llevado a cabo siguiendo los criterios establecidos en las normas UNE-EN 16909:2018 (9.13) y UNE-EN ISO 21832:2021 (9.14) y cumple los requisitos para los procedimientos de medida establecidos en la Norma UNE-EN 482:2021 (9.3).

A.1. GENERACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras utilizadas para la validación y analizadas según el método descrito han sido filtros de fibra de cuarzo de 25 mm de diámetro adicionados con CE de un 99,95 % de pureza preparadas en el laboratorio. Para ello se han dispuesto los filtros en un equipo de filtración, y se ha hecho pasar a su través distintos volúmenes de una suspensión de 15,86 mg de CE en un litro de agua destilada, quedando el CE retenido en el filtro.

A.2. LÍMITES DE DETECCIÓN (LOD) Y DE CUANTIFICACIÓN (LOQ)

El límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) del método (véase la tabla A.1) se han determinado, de acuerdo con los criterios de la IUPAC (9.12), como tres y diez veces, respectivamente, la desviación estándar de los resultados obtenidos en el análisis de 9 filtros adicionados con 0,5 ml de una suspensión de CE en agua de 15,86 mg/L.

Tabla A.1. Límites de detección y de cuantificación del método de medida.

LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN					
µg/filtro (adicionados ⁽¹⁾)	n ⁽²⁾	Valor medio (µg/filtro) ⁽³⁾	s ⁽⁴⁾ (µg/filtro)	LOD (µg/filtro)	LOQ (µg/filtro)
7,93	9	7,00	0,38	1,15	3,82

A.3. RECUPERACIÓN ANALÍTICA (RA)

La determinación de la recuperación analítica se ha llevado a cabo mediante el análisis de 24 filtros, repartidos en 4 grupos de 6 filtros cada uno, adicionados con diferentes cantidades de CE. Partiendo de una suspensión de 15,86 mg de CE en un litro de agua destilada, se han filtrado diferentes volúmenes para cada uno de los cuatro grupos de filtros: 0,5 ml (7,93 µg de CE), 3 ml (47,58 µg de CE), 5 ml (79,30 µg de CE) y 10 ml (158,60 µg de CE). Estos filtros, preparados de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado A.1,

1 Cantidad de CE adicionada a los filtros.

2 Número de filtros.

3 Valor medio de los resultados para CE obtenidos en el análisis.

4 Desviación estándar de los resultados del análisis.

abarcan todo el intervalo de aplicación del método. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla A.2.

Tabla A.2. Recuperación analítica de CE del método de análisis.

RECUPERACIÓN ANALÍTICA								
	Grupo 1 7,93 µg/filtro de CE		Grupo 2 47,6 µg/filtro de CE		Grupo 3 79,3 µg/filtro de CE		Grupo 4 158,6 µg/filtro de CE	
Filtro	Resultado (µg/filtro)	RA (%)	Resultado (µg/filtro)	RA (%)	Resultado (µg/filtro)	RA (%)	Resultado (µg/filtro)	RA (%)
1	7,49	94,4	44,1	92,6	76,0	95,8	135	85,2
2	6,21	78,3	43,6	91,6	77,7	98,0	140	88,6
3	7,94	100	43,6	91,6	76,9	97,0	142	89,3
4	7,84	89,9	43,1	90,5	78,7	99,2	139	87,6
5	7,08	89,3	43,0	90,3	77,1	97,2	136	85,7
6	7,14	90,0	42,9	90,1	76,3	96,3	143	90,3
Media	7,28	91,8	43,4	91,1	77,1	97,2	139,2	87,8
Desviación estándar	0,63	8,0	0,46	1,0	0,98	1,24	3,16	1,99
CV_i (%)		8,68		1,05		1,27		2,3
RA_{mi} (%)		91,8		91,1		97,2		87,8
RA (%)	92,0							

A.4. PRECISIÓN ANALÍTICA

La precisión analítica se ha determinado a partir de los resultados obtenidos en el ensayo realizado para obtener la recuperación analítica. Para cada uno de los cuatro grupos ensayados, se ha calculado el coeficiente de variación (CV) de los resultados obtenidos en el análisis de los filtros. La precisión analítica se ha calculado como el valor medio de los resultados obtenidos para los coeficientes de variación de los grupos ensayados (véase la tabla A.3).

Tabla A.3. Precisión analítica del método de análisis.

PRECISIÓN ANALÍTICA				
CE adicionado a los filtros	Grupo 1 (7,93 µg)	Grupo 2 (47,6 µg)	Grupo 3 (79,3 µg)	Grupo 4 (158,6 µg)
CE analizado (µg)	7,49	44,1	76,0	135
	6,21	43,6	77,7	140
	7,94	43,6	76,9	142
	7,84	43,1	78,7	139
	7,08	43,0	77,1	136
	7,14	42,9	76,3	143
Media (µg)	7,28	43,4	77,1	139,2
Desviación estándar	0,63	0,46	0,98	3,0
CV (%)	8,68	1,05	1,27	2,27
Precisión analítica	3,3 %			

A.5. INCERTIDUMBRE DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

Las principales componentes de incertidumbre en la medida de la concentración de CE en aire son las asociadas al muestreo y al análisis. La incertidumbre asociada a cada apartado, expresada en %, se ha estimado haciendo uso de la información obtenida en la validación del método y en las Normas UNE-EN 16909:2018 (9.13) y UNE-EN ISO 21832:2021 (9.14). La tabla A.4 recoge los resultados obtenidos.

Tabla A.4: Incertidumbre del método de medida de CE en aire.

INCERTIDUMBRE EN EL MÉTODO DE MEDIDA DE CARBONO ELEMENTAL EN AIRE		
TOMA DE MUESTRAS		
Factores	Incertidumbre (%)	Notas
1. Volumen de aire muestreado		
1.1 Medida del caudal	0,7	Obtenido del certificado de calibración del medidor de caudal utilizado
1.2. Estabilidad del caudal de la bomba	2,9	El flujo debe ser mantenido en un ± 5 % del valor seleccionado. Requisito UNE-EN ISO 13137:2022 ⁽⁵⁾
1.3. Medición del tiempo de muestreo	0,0	Se considera despreciable para periodos de medida superiores a 2 horas. Para periodos inferiores, despreciable si el cronómetro posibilita la lectura en segundos
2. Eficacia del muestreo	12,3	Asumida para los muestreadores de la fracción respirable (9.1)
3. Almacenamiento y transporte	0,0	Muestras estables
Incertidumbre en la toma de muestra	12,6	⁽⁶⁾

5 Incertidumbre de la estabilidad de la bomba: $u = \frac{5\%}{\sqrt{3}} = 2,9$ %. UNE-EN ISO 13137:2022 requisito 5 % variabilidad de la bomba (distribución rectangular).

6 Incertidumbre de la toma de muestra: $u = \sqrt{0,7^2 + 2,9^2 + 12,3^2} = 12,6$ %.

INCERTIDUMBRE EN EL MÉTODO DE MEDIDA DE CARBONO ELEMENTAL EN AIRE		
ANÁLISIS		
1. Recuperación del método		
1.1. Recuperación analítica	4,8	Resultados no corregidos con la recuperación analítica. Calculada a partir de la recuperación y el coeficiente de variación medio obtenidos en el ensayo A.2 ⁽⁷⁾
2. Variabilidad del método		
2.1. Precisión analítica	3,3	Media de los coeficientes de variación de las concentraciones ensayadas A.3 ⁽⁸⁾
2.2. Concentraciones disol. calibración	0,05	Calculada a partir de la pureza del carbono elemental y de la sílice utilizadas en la preparación de la disolución estándar ⁽⁹⁾
2.3. Función de calibración	2	Valor máximo adoptado siempre que el intervalo de calibración esté comprendido entre la mitad y el doble del valor de las muestras
2.4. Dilución de las muestras	No se aplica	
2.5. Deriva respuesta instrumental	1,15	Calculado a partir de la deriva máxima permitida (2 %) ⁽¹⁰⁾
Incertidumbre en el análisis	6,3	(11)
INCERTIDUMBRE DEL MÉTODO DE MEDIDA		
Incertidumbre combinada (c)	14,1 %	(12)
Incertidumbre expandida U (k=2)	28,2 %	(13)

7 Incertidumbre de la recuperación analítica debida al sesgo (resultados no corregidos con la recuperación):

$$u = \sqrt{(\% uS)^2 + (\% ucv)^2} = 4,8 \%$$

$$uS = \frac{8,0}{\sqrt{3}} = 4,60 \%$$

$$ucv = \frac{3,3}{\sqrt{7}} = 1,25 \%$$

$$n = 7.$$

8 Incertidumbre debida a la precisión analítica: $u = \frac{\% cv_1 + \% cv_2 + \% cv_3 + \% cv_4}{4} = \frac{8,68 + 1,05 + 1,27 + 2,27}{4} = 3,3 \%$.

9 Incertidumbre debida a la concentración de la disolución para calibración: $u = \sqrt{\% u_{p1}^2 + \% u_{p2}^2}$

$$u = \sqrt{0,05^2 + 0,01^2} = 0,05 \%$$

Carbono elemental: $u_{p1} = 0,05$ (certificación 99,95 % pureza).

Sílice: $u_{p2} = 0,01$ (certificación 99,99 % pureza).

10 Incertidumbre debida a la deriva instrumental: $u = \frac{\% D}{\sqrt{3}} = 1,15 \%$

D = 2 % (máximo).

11 Incertidumbre en el análisis: $u = \sqrt{4,8^2 + 3,3^2 + 0,05^2 + 2^2 + 1,15^2} = 6,3 \%$.

12 Incertidumbre estándar combinada: $u = \sqrt{12,6^2 + 6,3^2} = 14,1 \%$.

13 Incertidumbre expandida: $U = x K = 14,1 \times 2 = 28,2 \%$.



MTA-MA-068/A24



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE TRABAJO
Y ECONOMÍA SOCIAL

 **Cinsst**

Instituto Nacional de
Seguridad y Salud en el Trabajo