



Agentes químicos: estrategias de muestreo y valoración (I)

Agents Chimiques. Stratégies pour l'échantillonnage et l'évaluation (I)
Chemical Agents. Sampling and assessing strategies (I)

Vigencia	Actualizada por NTP	Observaciones	
Válida			
ANÁLISIS			
Criterios legales		Criterios técnicos	
Derogados:	Vigentes:	Desfasados:	Operativos: SI

Redactor:

Pablo Luna Mendaza
Ldo en Ciencias Químicas

CENTRO NACIONAL DE CONDICIONES DE TRABAJO

Este documento, primero del conjunto de tres NTP de numeración consecutiva, trata de dar pautas para obtener respuestas a las cuestiones que se suelen plantear la hora de medir y juzgar exposiciones a agentes químicos y que se refieren fundamentalmente al tiempo de duración de las mediciones, el número de éstas, la ubicación, el número de trabajadores a muestrear, el tratamiento de los datos y las conclusiones posibles, sin considerar todavía el muestreo de varias jornadas de trabajo.

Los documentos básicos de referencia que se han utilizado son la Norma UNE EN 689 Atmósferas en el lugar de trabajo. Directrices para la evaluación de la exposición por inhalación de agentes químicos para la comparación con los valores límite y estrategia de la medición. AENOR. 1996 y el documento de Leidel, Busch y Lynch. Occupational exposure sampling strategy manual. NIOSH. 1977. La bibliografía se incluye en el último de los tres documentos.

Datos de los agentes químicos

La identificación del agente o los agentes objeto de la evaluación, el conocimiento de lo que indica el criterio de valoración al respecto (normalmente se utilizarán los Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España) y el posible sistema de medirlos o muestrearlos así como los efectos sobre la salud y su posible aditividad si hay más de un agente, condicionan el tiempo de referencia del criterio y el parámetro a medir (normalmente, concentración media durante 8 horas de una jornada ó concentración media entre los posibles periodos de 15 minutos de exposición máxima).

Se obtendrán datos sobre la posibilidad de muestrear diferentes agentes en una misma muestra y sobre el tiempo recomendado de muestreo según el método analítico (volumen de muestreo recomendado). Si aparentemente la concentración esperada es muy baja, debe calcularse el tiempo mínimo de duración de la muestra a través del límite de detección del método analítico, de forma que se obtenga el tiempo de duración de la muestra de la expresión:

$$T_{muestra} = \frac{\text{Límite de detección}}{(VLA - ED) \times q}$$

Siendo VLA el Valor Límite Ambiental de Exposición Diaria, y q el caudal del muestreador. Expresando el Límite de detección analítico en µg, el VLA en µg/litro y el caudal q en litros/minuto, el tiempo mínimo de duración de la muestra se expresa entonces en minutos.

En general este cálculo es innecesario, porque el límite de detección es suficientemente pequeño frente al valor VLA, y a pequeño que sea el volumen de muestreo, es posible comparar con el VLA cuando no se detecta la presencia del agente.

Cuando el agente químico dispone de VLA-EC, el tiempo de duración de muestreo es necesariamente de 15 minutos, por lo que el requisito en este caso es que el límite de detección cumpla:

$$\text{Límite de detección} \leq (VLA - EC) \times q \times 15$$

Ubicación de la medición

En higiene industrial las mediciones de las concentraciones ambientales deben ser de tipo personal. Esto quiere decir que el instrumento que mide o recoge muestras debe ser portado por el individuo que trabaja. Se pueden establecer lógicas excepciones, y aceptar mediciones estáticas (instrumentos instalados en un determinado lugar) cuando lo que se pretende es la confirmación de hipótesis a través de datos aproximados o midiendo en condiciones extremas. También puede ser medición estática cuando el sistema o el soporte de las muestras lo haga necesario (elutriadores de gran tamaño y caudal, impingers, etc.)

El muestreo personal, además de que el instrumental sea portátil y autónomo, debe cumplir el requisito de que el soporte de muestreo, sonda de medición, sensor, etc. esté situado en la zona de respiración del individuo, esto es dentro de una semiesfera de radio 30 cm cuyo centro se halla en el centro de un eje imaginario que une las orejas. En la práctica se traduce en colocarlo en la solapa, lo más cerca posible del cuello.

Número mínimo de muestras por jornada

Vendrá fijado por el tiempo de duración de las muestras y el tipo de muestreo según los modelos que se recogen más adelante. Como criterio orientativo, se puede utilizar el que propone la norma UNE-EN 689, válido cuando el periodo de exposición es uniforme (no se esperan fluctuaciones importantes de concentración). Se basa en obtener un número de muestras que representen como mínimo el 25% del tiempo de la exposición. Aplicando criterios

estadísticos, se puede reducir el número de muestras de forma que los resultados ofrezcan fiabilidad suficiente. El número mínimo de ellas es función del tipo de muestra (medición). La tabla 1 recoge la recomendación UNE-EN.

TABLA 1
Número mínimo de muestras por jornada (UNE-EN 689, Anexo A) *

T duración de la muestra	Ejemplo de tipo de medición	Nº de muestras necesario para abarcar el 25% o de la exposición (supuestas 8 horas)	Nº mínimo de muestras recomendado por la UNE 689
10 segundos	Sistemas de lectura directa Medición puntual	720	30
1 minuto	Tubos colorimétricos de detección	120	20
5 minutos	Tubos colorimétricos de detección	24	12
15 minutos	Tubos Carbón activo, silicagel, Impingers, etc.	8	4
30 minutos	Tubos Carbón activo, silicagel, Impingers, etc.	4	3
1 hora	Filtros para muestreo de aerosoles	2	2
2 horas	Filtros para muestreo de aerosoles	1	1

* La exposición debe ser uniforme

Número de trabajadores a muestrear. Grupos homogéneos de exposición (GHE)

La existencia de varias personas que realizan tareas similares en condiciones ambientales parecidas, plantea la posibilidad de realizar mediciones de la exposición a parte de ellos y ahorrar medios, considerando una sola exposición común a todos. Los resultados son considerados entonces como correspondientes a una única exposición y se tratan como tales. Se denomina entonces Grupo Homogéneo de Exposición (GHE). En general se piensa que la variación entre las exposiciones de varios individuos que aparentemente forman un GHE, es grande, y debe tenderse a evaluar individualmente. La UNE EN 689 recomienda descartar del GHE aquellos individuos cuya concentración hallada es menor que la mitad de la media o mayor que el doble de la media (se entien de que se refiere a datos individuales dentro del grupo). Considerando una distribución logarítmico-normal de los resultados, esta regla supone aceptar una dispersión máxima de los valores expresada como $GSD \leq 2$ (desviación estándar geométrica). Dicha norma recomienda tomar un mínimo de 1 trabajador por cada 10 que constituyan un GHE.

El National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) razona la elección del número de trabajadores a muestrear entre un GHE, bajo la hipótesis de que en el grupo muestreado al azar, se encuentre al menos uno de los trabajadores de exposición más alta. Para ello utiliza los principios de la distribución hipergeométrica

$$p = \frac{\binom{N_0}{x} \binom{N - N_0}{n - x}}{\binom{N}{n}}; \text{ donde } \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N - n)!}$$

y n es el número de trabajador que se muestrean, No el número de trabajadores de mayor exposición dentro del GHE, N es el total del GHE, p es la probabilidad de que entre lo n muestreados, se incluyan x de los N_0 de mayor exposición.

En la tabla 2 se indican los trabajadores a muestrear (n) en un grupo de N trabajadores, para que al menos incluya a uno de los N_0 de máxima exposición.

TABLA 2
Número de trabajadores a muestrear pertenecientes a un GHE

N	8	9	10	11-12	13-14	15-17	18-20	21-24	25-29	30-37	38-49	50	>50	$N_0 = 0,11N$
n	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	22	$P = 0,1$
N	12	13-14	15-16	17-18	19-21	22-24	25-27	28-31	32-35	36-41	42-50	>50		$N_0 = 0,1N$
n	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	29		$P = 0,05$
N	6	7-9	10-14	15-26	27-50	>50								$N_0 = 0,2N$
n	5	6	7	8	9	11								$P = 0,1$
N	7-8	9-11	12-14	15-18	19-26	27-43	44-50	>50						$N_0 = 0,2N$
n	6	7	8	9	10	11	12	14						$P = 0,05$

Extraído de Leidel, Busch y Lynch. Occupational Exposure Sampling Strategy. NIOSH. 1977

Tipos de muestreo en una jornada de trabajo

La concentración media correspondiente a 8 horas de trabajo se puede obtener muestreando durante las 8 horas de la jornada laboral o estimándola a partir de muestreos de duración inferior a las 8 horas.

Es un hecho comprobado que la concentración ambiental en un puesto de trabajo varía de forma aleatoria a lo largo de la jornada laboral y de una jornada a otra. Esto es motivado por variaciones no detectables en las condiciones de trabajo, realización de las tareas, tiempos, corrientes de aire, movimientos de los trabajadores, etc.

Los resultados obtenidos después del muestreo deben ser representativos de la exposición, esto significa que las concentraciones halladas deben corresponderse con las que realmente existen en el puesto de trabajo. Para ello se definen diferentes formas de realizar el muestreo. En la figura 4 se

esquematizan varios métodos de muestreo de la concentración media de una jornada.

Figura 4
Tipos de muestreo en una jornada de trabajo.

Los muestreos tipo A y B suponen la toma de muestras durante la totalidad de la exposición de una jornada. El tipo A supone la toma de una muestra de duración igual al periodo de exposición. El tipo B implica cubrir el periodo de exposición con dos o más muestras consecutivas. Este segundo tipo de muestreo es el más recomendable pues permite detectar mejor en su caso la contaminación accidental de una muestra y variaciones de la concentración durante la exposición.

Ejemplo 1:

Se toman cuatro muestras consecutivas de polvo de talco (sin amianto) de duración 2, 1.5, 2 y 1 horas. Los resultados que arroja el análisis de los filtros son 1.8 mg/m³, 0.5 mg/m³, 1 mg/m³ y 2.5 mg/m³. ¿Cuál es la concentración media correspondiente al periodo total de muestreo?. Suponiendo que el resto de la jornada no exista exposición a polvo de talco ¿Cuál es la concentración media correspondiente a 8 horas de trabajo?

La concentración media (ponderada en el tiempo) para el periodo de muestreo será

$$C_T = \frac{[2 \times 1.8 + 1.5 \times 0.5 + 2 \times 1 + 1 \times 2.5]}{2 + 1.5 + 2 + 1} = 1.12 \text{ mg/m}^3$$

La concentración media ponderada a 8 horas será:

$$C_8 = \frac{[2 \times 1.8 + 1.5 \times 0.5 + 2 \times 1 + 1 \times 2.5 + 1.5 \times 0]}{2 + 1.5 + 2 + 1 + 1.5} = 1.12 \text{ mg/m}^3$$

Los muestreos tipo C y D, suponen muestrear parte de la exposición total de la jornada (entre el 70% y el 80% de la jornada) estimando que la concentración media de ese periodo es extrapolable a la de la totalidad de la exposición. Como en el caso anterior el muestreo tipo C se refiere a una sola muestra y el D a varias consecutivas.

Ejemplo 2:

Se toman cuatro muestras consecutivas de polvo de talco (sin amianto) de duración 2, 1.5, 2 y 1 horas. Los resultados que arroja el análisis de los filtros son 1.8 mg/m³, 1.5 mg/m³, 1.3 mg/m³ y 1.2 mg/m³. Suponiendo la exposición a polvo de talco dura 8 horas ¿Cuál es la concentración media C₈ correspondiente a 8 horas de trabajo? En este tipo de muestreo (D) se supone que durante el periodo de tiempo no muestreado las condiciones son similares a las del periodo muestreado.

En este caso la concentración media ponderada en el tiempo correspondiente al periodo muestreado se toma como la C₈.

$$C_T = C_8 = \frac{[2 \times 1.8 + 1.5 \times 1.5 + 2 \times 1.3 + 1 \times 1.2]}{2 + 1.5 + 2 + 1} = 1.48 \text{ mg/m}^3$$

El muestreo tipo E se basa en tomar muestras de igual duración, de forma aleatoria durante la jornada. El tratamiento estadístico (distribución lognormal) permite estimar el valor más probable de la media del periodo de exposición y se obtiene de la media geométrica, corrigiéndola con un factor en función del número de muestras disponibles y la desviación estándar geométrica, tal como se explica en la Nota Técnica de Prevención NTP 347. Así mismo se obtiene el intervalo de confianza para un nivel de confianza conocido (95%), donde se puede hallar la media.

El test de Leidel permite así mismo obtener el intervalo de confianza de la media para un nivel de confianza del 90%. (ver también NTP-140)

Ejemplo 3:

Se han tomado 7 muestras de cloruro de metileno mediante tubo de carbón activo de igual duración, en cortos periodos de tiempo (20 minutos), con los siguientes resultados:

20 ppm, 37 ppm, 49 ppm, 26 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 36 ppm.

Si la exposición dura 8 horas, estimar el valor de la concentración media.

Suponiendo una distribución logarítmico-normal de los valores de las 7 muestras, la estimación de la media de la distribución real puede hacerse mediante el antilogaritmo de la media de los logaritmos de las concentraciones, es decir el valor de la media geométrica de las concentraciones (MG), corrigiendo posteriormente el resultado, al multiplicar MG por la función Φ . (ver figura 1)

$$\frac{\sum_{i=1}^n L_i}{n}$$

MG = e = 35.3 ppm

$$S_L = e \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{L} - L_i)^2}{n-1}} = 0.332$$

GSD = e^{S_L} = 1.39

Φ = 1.05 (de la figura 1)

Valor más probable de la media = Φ × MG = 37 ppm = C_g

Siendo n el número de muestras y L los logaritmos en base e de las concentraciones.

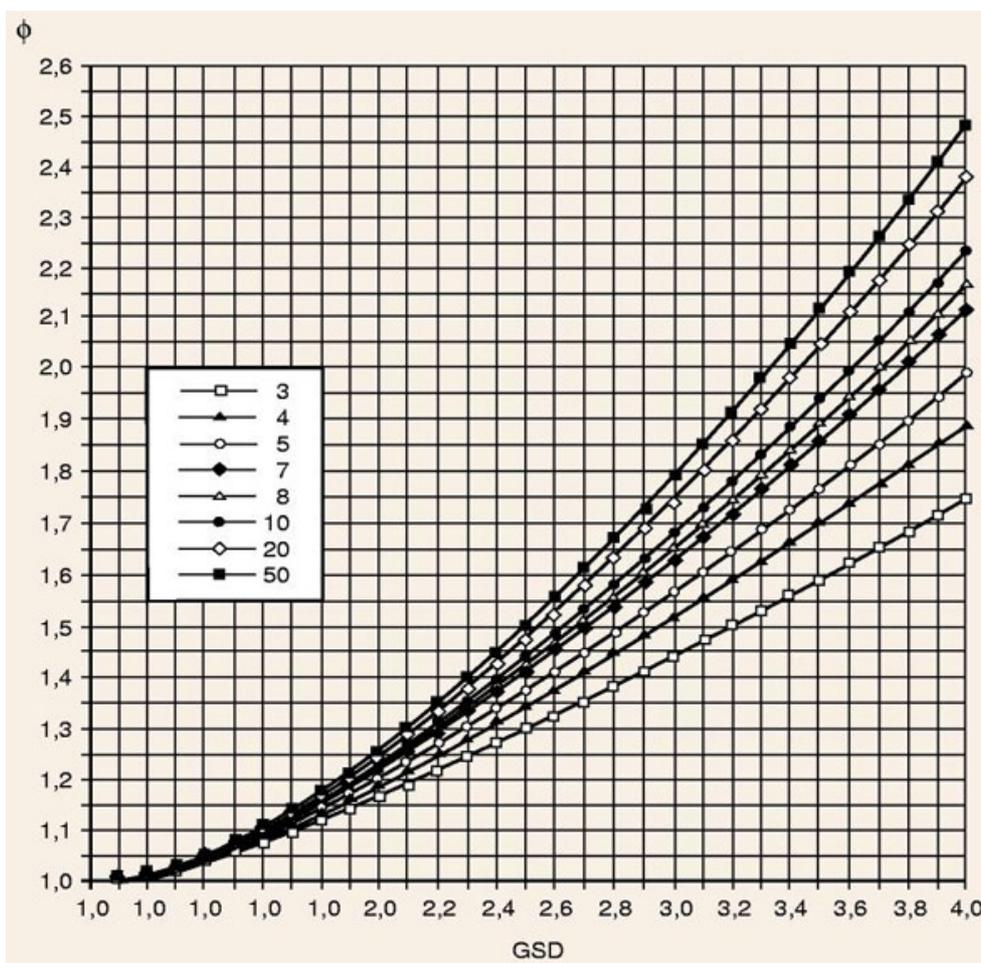
Los límites superior e inferior del intervalo de confianza se hallan:

$$C_{sup} = MG \times F_{sup} \quad C_{inf} = MG \times F_{inf}$$

Los valores de F_{sup} = 1,6 y F_{inf} = 0,8 se extraen de las respectivas figuras 2 y 3, en función del número de muestras y de la GSD.

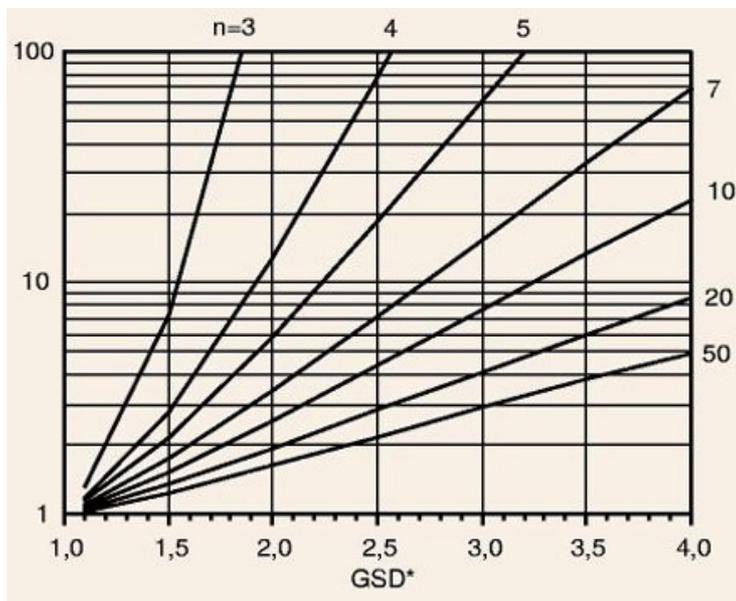
$$C_{sup} = 56,5 \text{ ppm y } C_{inf} = 28,2 \text{ ppm}$$

Figura 1
Valor de la función Φ, según la GSD y el número de muestras



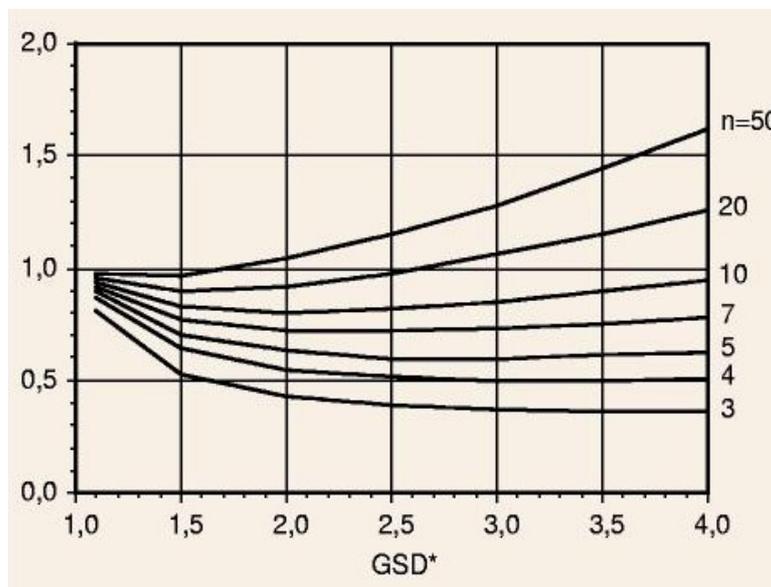
El valor más probable de la media se obtiene al multiplicar la media geométrica por el correspondiente valor de Φ

Figura 2



El límite superior del intervalo en el que se encuentra la media se obtiene al multiplicar la media geométrica por el factor F_{sup} extraído de la figura, y cuyo valor se indica en el eje de ordenadas.

Figura 3



El límite inferior del intervalo en el que se encuentra la media se obtiene al multiplicar la media geométrica por el factor F_{inf} extraído de la figura y cuyo valor se indica en el eje de ordenadas.

El muestreo tipo F se basa en el muestreo de ciclos. El ciclo de trabajo es el conjunto de tareas consecutivas que se repite una y otra vez constituyendo la tarea del individuo durante la jornada. Aunque no todos los trabajos son simplificables en ciclos, su determinación puede simplificar el muestreo teniendo en cuenta que teóricamente, la concentración media de un ciclo de trabajo (o mejor la media de varios ciclos) debería aproximarse a la concentración media de la jornada. El muestreo debe abarcar ciclos completos. Es necesario que los ciclos comiencen y terminen durante la exposición de la jornada. La concentración media de los ciclos de duración mayor de una jornada (varios turnos o días) no debería ser comparada con el VLA-ED, tal como parece definirse éste.

Si el tiempo mínimo de duración de las muestras es mayor que el de duración del ciclo, se muestrea durante un número entero de ciclos hasta abarcar el tiempo de duración de la muestra.

Ejemplo 4:

Las tareas propias de un puesto de trabajo se repiten cíclicamente de forma que uno de los ciclos consta de 3 operaciones, que duran 10, 12 y 8 minutos respectivamente, por lo que el ciclo dura 30 minutos. Frente a la generación de estireno monómero, se han muestreado tres ciclos completos aleatoriamente elegidos, utilizando tubos de carbón activo de 150 mg, para cada operación diferente de cada ciclo muestreado. Los resultados son los siguientes:

CICLO	Operación-1 T=10min	Operación-2 T=12min	Operación-3 T=8min
A	10 ppm	20 ppm	15 ppm
B	12 ppm	17 ppm	16 ppm
C	15 ppm	22 ppm	20 ppm

¿Cuál es la concentración media correspondiente a la exposición de la jornada? La concentración (C_8) se supone igual a la concentración del ciclo (C_c), como disponemos de tres ciclos hallaremos la media de los tres valores siguientes:

$$C_{C-A} = (10 \times 10 + 12 \times 20 + 8 \times 15) / 30 = 15.3 \text{ ppm}$$

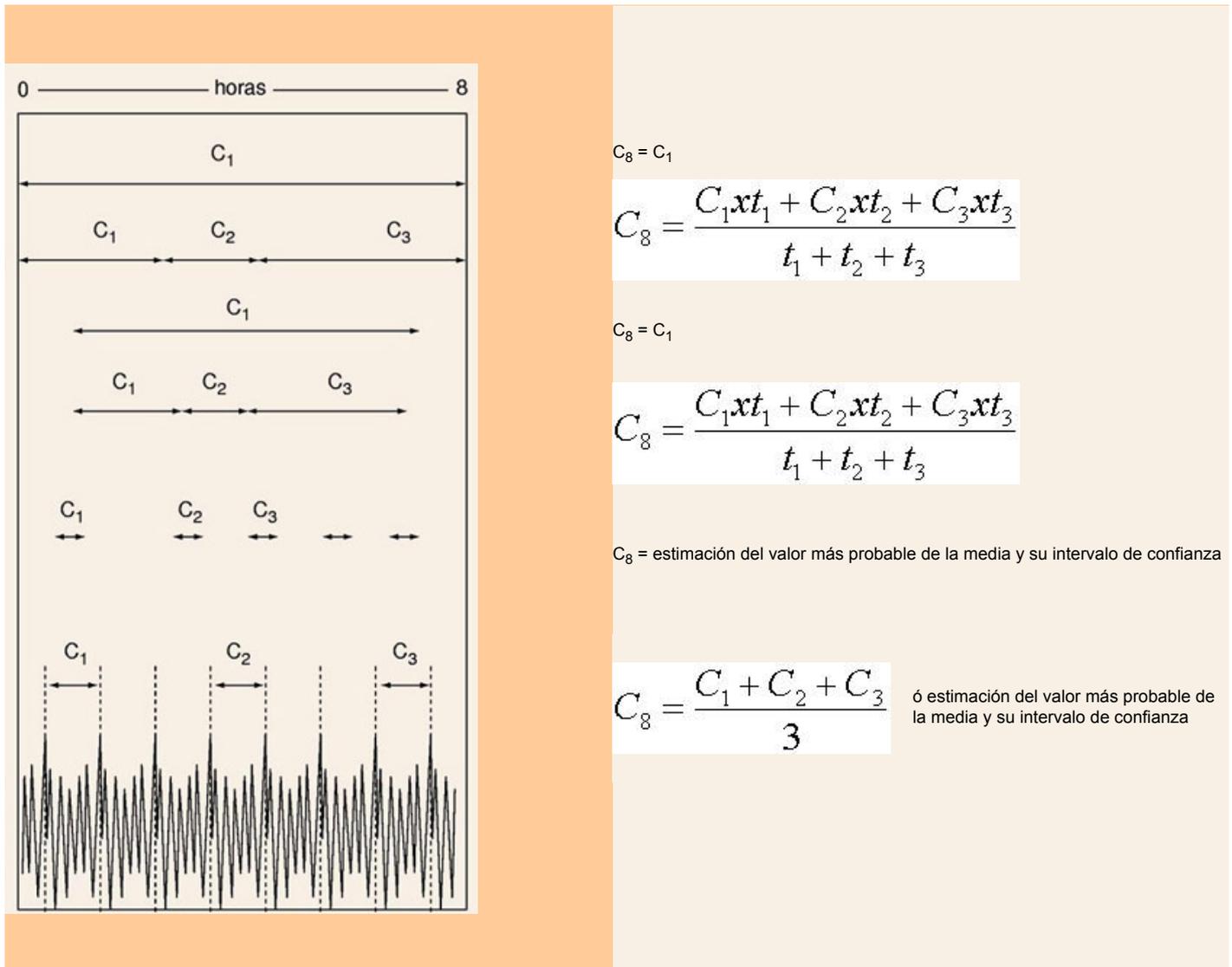
$$C_{C-B} = (10 \times 12 + 12 \times 17 + 8 \times 16) / 30 = 15.1 \text{ ppm}$$

$$C_{C-C} = (10 \times 15 + 12 \times 22 + 8 \times 20) / 30 = 19.1 \text{ ppm}$$

$C_8 = 16.4 \text{ ppm}$. También se puede calcular la media y el intervalo de confianza de la misma, como se hizo anteriormente.

El resultado de los muestreos tipo A, B, C ó D, es decir la concentración media de la jornada referida a 8 horas (C_8), sirve para comparar con el VLA-ED. Si sólo se dispone de un valor de C_8 , éste representa una sola jornada de trabajo. Extrapolar el resultado de una jornada al resto de días es muy arriesgado. La concentración ambiental, por repetitivo que sea el trabajo un día tras otro, varía entre jornadas, por lo que es preceptivo muestrear más de una jornada. Cuando se dispone de datos de más de una jornada, el tratamiento estadístico engloba ya los errores del muestreo y análisis de las muestras. La distribución estadística de los errores se entiende integrada en la distribución global de los datos.

Figura 4
Tipos de muestreo en una jornada de trabajo.



Si por el contrario se desea comparar el valor de la C_8 de esa jornada con el VLA-ED, se deben tener en cuenta los errores aleatorios que conllevan la metodología analítica y los instrumentos de muestreo. Se puede emplear como indicador el coeficiente de variación (CV_A) del método analítico más el correspondiente al muestreador (CV_M), en tanto por uno, coeficiente de variación total (CV_T), y proceder como se propone en el documento de Leidel, anteriormente mencionado. El CV se denomina también desviación estándar relativa (desviación estándar dividida por la media). Se pueden tomar cuando no se disponga de datos más precisos los valores de CV que se indican en la tabla 3.

TABLA 3
Valores aproximados del coeficiente de variación para procedimientos muestreo/análisis

Sistema de medición o procedimiento analítico	CV_T
Tubos colorimétricos de detección	0,14
Muestreadores personales	0,05
Tubos adsorbentes de carbón activo	0,10
Polvo respirable	0,09
Polvo total	0,05

El procedimiento puede ser el que se muestra a continuación, para un nivel de confianza del 95%. Se calcula primero el índice de exposición $I = C_g/(VLA-ED)$, se entiende que no es aceptable el valor $I > 1$

Una sola muestra (muestreo tipo A o C)

$$I_{\max} = I + 1,645x CV \text{ e } I_{\min} = I - 1,645x CV$$

Sistema de medición o procedimiento analítico CV Tubos colorimétricos de detección 0,14 Muestreadores personales 0,05 Tubos adsorbentes de carbón activo 0,10 Polvo respirable 0,09 Polvo total 0,05

Varias muestras consecutivas en exposición uniforme (muestreo tipo B, D o F)

$$I_{\max} = I + 1,645x CV x \frac{\sqrt{T_1^2 + T_2^2 + T_3^2}}{T_1 + T_2 + T_3}$$

$$I_{\min} = I - 1,645x CV x \frac{\sqrt{T_1^2 + T_2^2 + T_3^2}}{T_1 + T_2 + T_3}$$

Si $T_1 = T_2 = \dots = T_n$

$$I_{\min} = I - \frac{1,645x CV}{\sqrt{n}}$$

$$I_{\max} = I + \frac{1,645x CV}{\sqrt{n}}$$

Varias muestras consecutivas en exposición no uniforme

$$I_{\max} = I + \frac{1,645x CV \sqrt{T_1^2 x C_1^2 + \dots + T_n^2 x C_n^2}}{VLA - ED x (T_1 + \dots + T_n) \sqrt{1 + CV^2}}$$

$$I_{\min} = I - \frac{1,645x CV \sqrt{T_1^2 x C_1^2 + \dots + T_n^2 x C_n^2}}{VLA - ED x (T_1 + \dots + T_n) \sqrt{1 + CV^2}}$$

Si $T_1 = T_2 = \dots = T_n$

$$I_{\min} = I - \frac{1,645x CV \sqrt{C_1^2 + \dots + C_n^2}}{VLA - ED x (T_1 + \dots + T_n) \sqrt{1 + CV^2}}$$

$$I_{\max} = I + \frac{1,645x CV \sqrt{C_1^2 + \dots + C_n^2}}{VLA - ED x (T_1 + \dots + T_n) \sqrt{1 + CV^2}}$$

Existe incertidumbre cuando I_{\min} e I_{\max} se sitúan por debajo y encima de uno respectivamente. Se puede en este caso optar por repetir el muestreo, o decidir dependiendo del valor medio.